

SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON
CO-KATALYSATOR / PHOTOHALBLEITER-
KOMPOSITEN FÜR DIE PHOTOKATALYTISCHE
WASSERSPALTUNG

Fakultät für Chemie
der Universität Duisburg-Essen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Dr. rer. nat.

vorgelegt von

Manuel Heimann

geboren am 05.02.1989 in Datteln

im November 2017

Erstprüfer: Prof. Dr. M. Behrens
Zweitprüfer: Prof. Dr. J. Strunk

Tag der mündlichen Prüfung: 02.02.2018

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Abschlussarbeit selbstständig und nur unter Verwendung der von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst zu haben. Sowohl inhaltlich als auch wörtlich entnommene Inhalte wurden als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in dieser oder vergleichbarer Form noch keinem anderem Prüfungsgremium vorgelegen.

Datum: _____ Unterschrift: _____

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Leuten recht herzlich bedanken, die mich in der Zeit als Doktorand begleitet und bei der Fertigstellung dieser Arbeit maßgeblich unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Malte Behrens für die Betreuung dieser Arbeit und für die Ermöglichung dieser Promotion. Dank seiner stetigen und gewinnbringenden Diskussionsbereitschaft und fortwährenden Unterstützung war es mir erst möglich die vorliegende Arbeit in diesem Umfang zu gestalten und anzufertigen. Bedanken möchte ich mich auch für die Möglichkeit zahlreiche nationale sowie internationale Konferenzen besucht haben zu dürfen.

Weiterhin möchte ich mich bei Prof. Dr. J. Strunk für die Übernahme des Zweitgutachtens und bei Prof. Dr. O. J. Schmitz für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes recht herzlich bedanken.

Einen großen Dank möchte ich Dr. Klaus Friedel Ortega für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die umfangreiche Unterstützung bei jeglichen Problemen während der gesamten Arbeit aussprechen.

Ich danke dem DFG-Projekt „Fuels Produced Regeneratively Through Light-Driven Water Splitting“ für die finanzielle Unterstützung und den Kooperationspartnern für die Zusammenarbeit.

Ein großer Dank geht auch an alle Master- und Bachelorstudenten, die maßgeblich mit ihrer Arbeit zu der erfolgreichen Umsetzung der vorliegenden Arbeit beigetragen haben: Toni Kropf, Tim Kox und André Borutta.

Außerdem bedanke ich mich herzlich für die gute Zusammenarbeit und die große Unterstützung bei Justus Heese, Stefanie Hoffmann, Andreas Hüttner, Fatih Özcan, Denise Rein, Dr. Chakrapani Kalapu, Alexander Servas und Dominick Drescher. Danke für alle durchgeführten Messungen, klugen Ratschläge, sowie abwechslungsreichen Diskussionen und nicht zuletzt für die super Atmosphäre.

Auch den Mitarbeitern des AK Schulz danke ich für die Hilfsbereitschaft, Kooperationen und durchgeführten Messungen, sowie für die netten Gespräche in der Küche.

Als letztes möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Freunden und meiner Familie für die moralische Unterstützung bedanken. Ich danke meinen Eltern Ilona und Ulli, die mich Zeit meines Lebens in allen Entscheidungen unterstützt haben und mir stets zur Seite stehen. Insbesondere meiner Frau Ricarda möchte ich dafür danken, dass sie mich liebt, mich immer unterstützt und mein Leben bereichert.

Kurzfassung

Photokatalytische Wasserspaltung mit Halbleitermaterialien hat beträchtliche Beachtung erfahren, besitzt diese Technik doch das Potential nur mit Sonnenlicht und Wasser eine saubere Quelle für H_2 darzustellen. Um eine geeignete solare Energieumwandlung zu entwickeln, müssen stabile Halbleitermaterialien gefunden werden, die effizient unter sichtbarem Licht ($\lambda > 400 \text{ nm}$) wirken und geeignete Bandlücken zwischen 1,6 und 3,1 eV aufweisen. Viele Studien haben gezeigt, dass bereits kleine Mengen an Edelmetallverbindungen, sogenannte co-Katalysatoren, die Aktivität von Photokatalysatoren erheblich steigern. Diese Arbeit umfasst die Entwicklung neuer co-Katalysator/Halbleiter-Komposite für die photokatalytische Wasserspaltung. Dafür wurde im ersten Teil dieser Arbeit ein Reaktorsystem entwickelt, welches zur Messung photokatalytischer Aktivitäten unter sichtbarem Licht dient. Es wurde ein Verfahren etabliert, wobei mittels Reduktion von Silbernitrat als Opferreagenz die Oxidation von Wasser zu Sauerstoff untersucht werden kann. In mehreren Parameterstudien wurde ein ideales Messprotokoll entwickelt um partikuläre Proben zuverlässig zu charakterisieren. Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Synthese des Halbleiters BiVO_4 unter unterschiedlichen Bedingungen über eine Fällungsroute untersucht. Es wurde ein besonderes Augenmerk auf die Präkursorenchemie gelegt, weil sich gezeigt hat, dass die Synthese hoch sensibel auf die Prozesskontrollparameter reagiert. Verschiedene Charakteristika wurden untersucht, wie zum Beispiel die Morphologie der Kristalle und die Auswirkungen auf die photokatalytische Aktivität. Der dritte Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von co-Katalysatoren. Es konnte gezeigt werden, dass die Kombination vom Halbleiter BiVO_4 mit redoxaktiven co-Katalysatoren zu einer erheblichen Steigerung der photokatalytischen Aktivität führt. Dabei wurde die Synthese von Kobaltoxid genauer untersucht, weil sich dieses Material als besonders redoxaktiv erweisen konnte. Die Identifizierung dieser besonders redoxaktiven Materialien erfolgte über einen im Rahmen dieser Arbeit etablierten Test (CAN-Test), bei dem Ce^{IV} -Ionen als Opferreagenz verwendet wurde. Das Kobaltspinel Co_3O_4 zeigte dabei deutlich mehr Aktivität als andere gemessenen Systeme wie IrO_2 oder Mn_2O_3 . Abschließend wurden zwei unterschiedliche Imprägnierungsmethoden untersucht, durch die das Kobalt effizient auf das BiVO_4 aufgebracht werden kann. Wird das Kobalt als Co_3O_4 direkt mittels Dispersion auf das Halbleitermaterial aufgebracht, liegt es als fein dispergierte Nanopartikel vor. Die Aktivität des Komposits in der Sauerstoffentwicklungsreaktion unter sichtbarem Licht lag 90 % höher als beim reinen Halbleiter ohne co-Katalysator. Diese Imprägnierung wurde verglichen mit der Imprägnierung mit einer Kobaltnitrat-Lösung. Auch hier wurde die photokatalytische Aktivität verbessert.

Abstract

In recent years photocatalytic water splitting with semiconductor materials has received considerable attention, as this technique has the potential to provide a clean source of H_2 only with sunlight and water. In order to develop a suitable solar energy conversion, stable semiconductor materials must be found which act efficiently under visible light irradiation ($\lambda > 400$ nm) and have suitable band gaps between 1.6 and 3.1 eV. Many studies have shown that even small amounts of noble metal compounds, so-called co-catalysts, significantly increase the activity of photocatalysts. This work includes the development of new co-catalyst / semiconductor composites for photocatalytic water splitting. For this purpose, a reactor system was developed in the first part of this work, which is used to measure photocatalytic activities under visible light. A method has been established whereby the oxidation of water to oxygen can be investigated by reduction of silver nitrate as a sacrificial reagent. In several parameter studies, an ideal measurement protocol was developed to reliably characterize particulate samples. In the second part of this work, the synthesis of the semiconductor $BiVO_4$ was investigated under different conditions by a precipitation route. Special attention was paid to precursor chemistry because it has been shown that the synthesis is highly sensitive to the process control parameters. Various characteristics were investigated, such as the morphology of the crystals and the effects on the photocatalytic activity. The third part of this thesis deals with the synthesis of co-catalysts. It could be shown that the combination of the semiconductor $BiVO_4$ with redox-active co-catalysts leads to a significant increase in photocatalytic activity. The synthesis of cobalt oxide was studied in more detail because this material could prove to be remarkably redox active. This particularly redox-active material was identified by a test (CAN test) established in this work, in which cerium(IV) ions were used as sacrificial reagent. The cobalt spinel Co_3O_4 showed significantly more activity than other measured systems such as IrO_2 or Mn_2O_3 . Finally, two different impregnation methods were investigated by which the cobalt can be efficiently applied to $BiVO_4$. If the cobalt is applied as Co_3O_4 directly through dispersion on the semiconductor material, it is present as finely dispersed nanoparticles. The activity of the composite in the oxygen evolution reaction under visible light was 90% higher than the pure semiconductor without co-catalyst. This impregnation method was compared with the impregnation with a cobalt nitrate solution. Again, the photocatalytic activity was improved.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	I
Danksagungen	II
Kurzfassung	III
Abstract	IV
Abkürzungsverzeichnis	VIII
1 Einleitung	1
1.1 Katalyse	5
1.2 Photokatalyse	6
1.2.1 Photoelektrischer Effekt	7
1.3 Die optische Bandlücke	9
1.4 Wasserspaltung	11
1.4.1 Materialien für die Photokatalyse	12
1.4.2 co-Katalysatoren	14
1.4.3 Sauerstoffentwicklungsreaktion	15
1.4.4 Opferreagenzien	15
2 Stand der Dinge	17
2.1 Bismutvanadat	18
2.2 Kobaltoxide als co-Katalysatoren	21
3 Zielsetzung	23
4 Experimenteller Teil	25
4.1 Apparaturen für die Synthese	25
4.1.1 Optimax	25
4.1.2 Solvothermalreaktor	25
4.1.3 Kalzinierofen	25
4.1.4 Tischzentrifuge	25

4.2	Charakterisierungsmethoden	26
4.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	26
4.2.2	Thermogravimetrie	28
4.2.3	Stickstoffadsorption	29
4.2.4	Rasterelektronenmikroskopie	29
4.2.5	Transmissionselektronenmikroskopie	29
4.2.6	Elementaranalyse	29
4.2.7	Bandlücke	30
4.2.8	Zeta-Potential	30
5	Aufbau und Charakterisierung des Reaktors	31
5.1	Reaktoren für die Wasserspaltung	31
5.2	Aufbau	33
5.3	Versuchsdurchführung	35
5.3.1	Berechnung des Sauerstoffanteil	37
5.4	Charakterisierung des Reaktor	40
5.5	Katalytische Messmethoden	47
5.5.1	Redoxchemischer Test	47
6	Ergebnisse	49
6.1	Solvothermale Synthese von BiVO_4	49
6.2	Automatisierte Synthese von BiVO_4	56
6.2.1	Thermische Nachbehandlung	59
6.2.2	Solvothermale Nachbehandlung	62
6.2.3	Auswirkung der Nachbehandlung auf die Kristallflächen	65
6.2.4	Synthese von BiVO_4 bei anderen pH-Werten	67
	Synthese bei pH=3	67
	Synthese bei pH=9	74
6.2.5	Zusammenfassung	78
6.3	Synthese von Redoxkatalysatoren	81
6.3.1	Synthese von Co_3O_4	82
6.4	Synthese von co-Katalysator/Halbleiter-Kompositen	87
6.4.1	Imprägnierung von Co_3O_4 auf BiVO_4	87
6.4.2	Imprägnierung von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ auf BiVO_4	92
6.4.3	Vergleich zwischen den Imprägnierungsmethoden	97

7 Zusammenfassung und Ausblick	101
7.1 Zusammenfassende Bewertung	101
7.2 Ausblick	103
Abbildungsverzeichnis	105
Literaturverzeichnis	111

Abkürzungsverzeichnis

WEO	World Energy Outlook
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
PJ	Petajoule (1 Petajoule = 10^{15} J)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MO	Molekülorbital
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode
CAN	Cerammoniumnitrat
XRD	X-ray diffraction, Röntgendiffraktometrie
TG	Thermogravimetrie
BET	Brunauer, Emmett, Teller (Nachnamen der Entwickler)
REM	Rasterelektronenmikroskop
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy, energiedispersive Röntgenspektroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
DRS	diffuse Reflektanz-Spektroskopie
IEP	Isoelektrischer Punkt
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database

1 Einleitung

Eine der größten Herausforderungen der Menschheit in den letzten Jahren ist die Produktion von sauberer, nachhaltiger Energie. Das Wachstum der Weltbevölkerung, sowie der damit verbundene steigende Energiebedarf führen zu einer immer größeren Notwendigkeit grüne und umweltfreundliche Energie bereitzustellen. Der World Energy Outlook (WEO) 2014 vermutet, dass der weltweite Strombedarf in der Periode 2012 - 2040 um etwa 80 % steigen wird. Der Stromsektor macht dabei etwa die Hälfte des globalen Energieverbrauchs aus. Der zunehmende Verbrauch wird vor allem durch Nicht-OECD Staaten verursacht, angeführt von China (33 %), Indien (15 %), Südost-Asien (9 %) und den mittleren Osten (6 %)(vgl. Abbildung 1.1).^[1] Im Jahr 2035 werden die fossilen Brennstoffe Öl, Gas und Kohle jeweils einen Marktanteil von etwa 26-27 % haben und damit auch in den nächsten Jahrzehnten die dominierenden Energiequellen sein, während die nicht-fossilen Brennstoffe (Nuklearenergie, Wasserkraft und erneuerbare Energie) jeweils nur etwa 5-7 % Marktanteil einnehmen. Es ist zu erwarten, dass der Sektor der erneuerbaren Energien weiterhin die am schnellsten wachsende Gruppe unter den Energielieferanten ist und durchschnittlich um 6,4 % pro Jahr bis zum Jahr 2035 wächst.

In der Zeit zwischen 1990 und 2016 erhöhte sich der Anteil erneuerbarer Energieträger wie Wind, Wasser, Biomasse oder Photovoltaik am Primärenergieverbrauch von 1,3 % auf rund 12,6 % (vgl. Abbildung 1.2). Erneuerbare Energieträger stammen in der Regel aus dem Inland, können aber auch in Form von Strom, Biomasse oder Biokraftstoffen importiert werden.

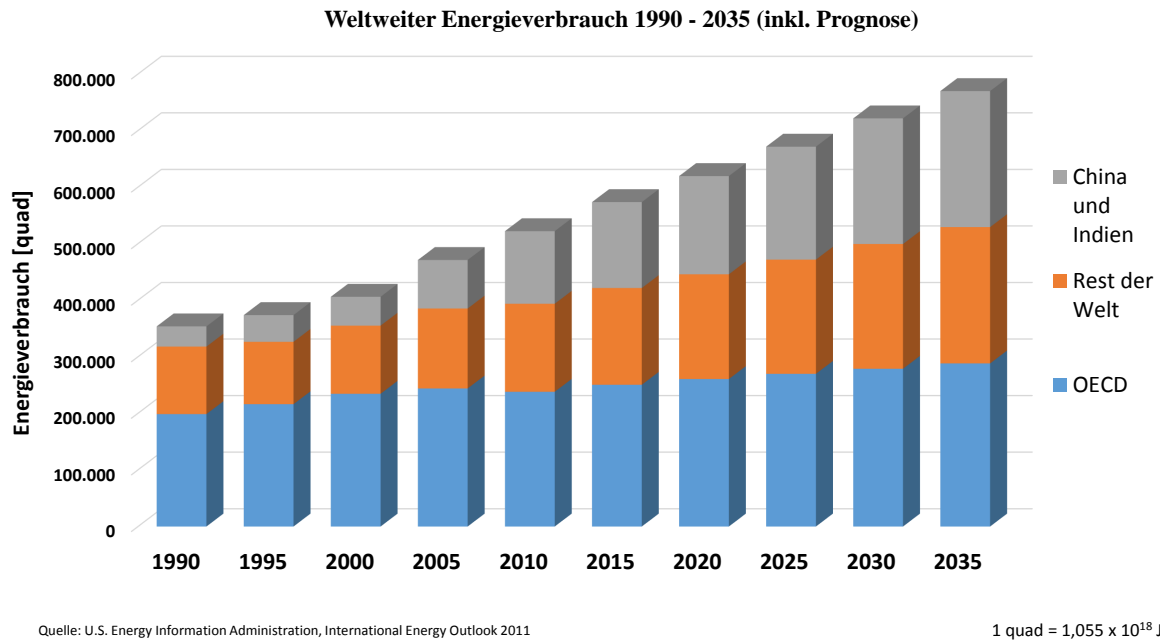


Abbildung 1.1: Diagramm zur Entwicklung des weltweiten Energieverbrauch von 1990 bis zum Jahr 2035.

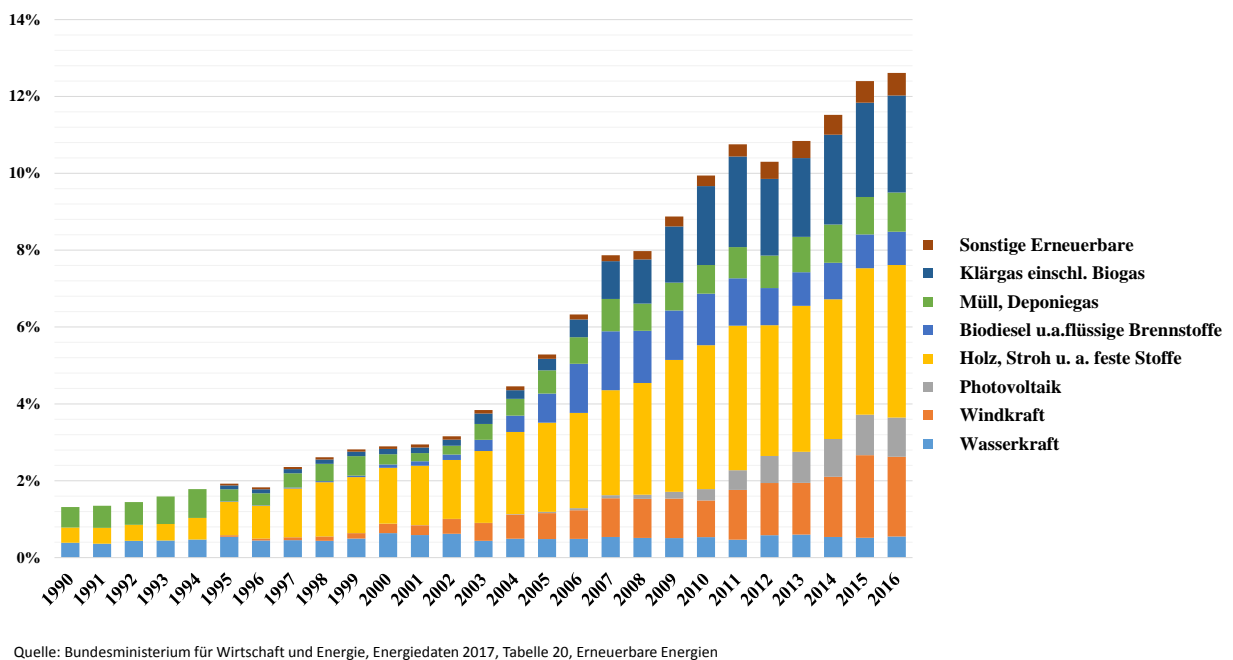


Abbildung 1.2: Beitrag erneuerbarer Energiequellen zum Primärenergieverbrauch 1990–2016, in Prozent.

Zu den Erneuerbaren Energien gehören vor allem Wind- und Wasserkraft, Photovoltaik und Energie aus Biomasse. Im Jahr 2014 wurde mehr als ein Drittel (34 %) des sauberen Stroms aus Windenergie an Land erzeugt, was die größte Energiequelle unter den Erneuerbaren Energien ausmacht. Insgesamt machten die Erneuerbaren Energien 160,6 Mrd. Kilowattstunden in Deutschland aus (vgl. Abbildung 1.3).

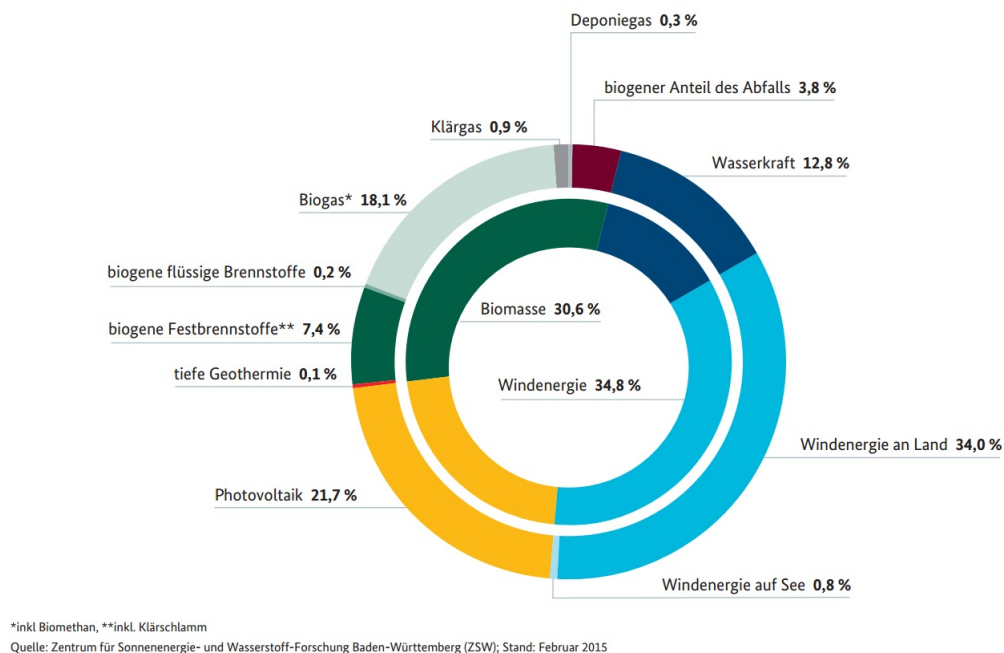


Abbildung 1.3: Stromerzeugung durch erneuerbare Energien in Deutschland 2014 Gesamt: 160,6 Mrd. Kilowattstunden.

Es ist wichtig die von der Natur zur Verfügung gestellten Energiequellen möglichst effizient zu nutzen. Sonnenenergie könnte die beste Lösung sein, liefert sie doch jeden Tag 1367 Watt pro Quadratmeter.^[2] Bei einem Primärenergiebedarf Deutschlands von etwa 13335 PJ (2015) würde eine Fläche in etwa so groß wie München, von ca. 310 km² ausreichen, wenn 100 % der Sonnenenergie genutzt werden könnte, um ganz Deutschland mit Energie zu versorgen. Tatsächlich behindern die Reflektion und Absorption von Wolken und Atmosphäre die Einstrahlung der Sonne, dass nur etwa 55% der Energie auch auf der Erdoberfläche ankommt. Trotzdem ist diese Technologie, welche Energie der Sonne nutzbar macht, ein sehr wichtiger Teil des zukünftigen Energiemixes.

Die Herausforderung bei der Erzeugung und Nutzung erneuerbarer Brenn- und Kraftstoffe besteht darin, erneuerbare Energien effizient in einen leicht transportablen, „tankbaren“ chemischen Energieträger zu überführen und zu speichern. Wasserstoff ist ein begehrter Energieträger, beträgt die Gibbs-Energie bei seiner Verbrennung doch -193 kJ/mol , was

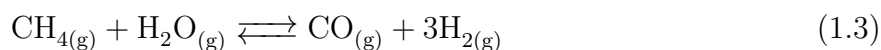
ihn zu einer guten Möglichkeit macht, saubere Energie zu nutzen. Wasserstoffverbrennungsmotoren oder Brennstoffzellen nutzen diesen molekularen Wasserstoff als umweltfreundliche Energiequelle, bestehen die Abgase doch nur aus reinem Wasserdampf.



Allgemein ist die Herstellung von Wasserstoff ein industriell wichtiger Prozess. Wasserstoff wird beim Cracken von Kohlenwasserstoffen in Erdölraffinerien oder für die Herstellung von Ammoniak eingesetzt. Im Haber-Bosch-Verfahren^[3] wird Ammoniak bei einer Reaktion von einem Teil Stickstoff mit drei Teilen Wasserstoff, einem Druck von 300 bar, einer Temperatur von 450 °C und unter Verwendung von α -Eisen als Katalysator synthetisiert.



Die Dampfreformierung geht auf Carl Bosch zurück, der in den 1920er Jahren auf der Suche nach preiswerten Wasserstoffquellen war und stellt das aktuell wichtigste großindustrielle Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff aus kohlenstoffhaltigen Energieträgern und Wasser dar. Dabei werden Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel Erdgas unter Wärmezufuhr mit Wasserdampf zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff umgesetzt.



Das erste Patent wurde Georg Schiller von der I.G. Farben erteilt, dem die Dampfreformierung von Methan mittels eines Nickeloxid-Katalysators gelang.^[4] Diese Reaktion benötigt mit $\Delta H = 206,2 \text{ kJ/mol}$ allerdings viel Energie und kann, auch weil Erdgas als fossiler Energieträger nicht unbegrenzt vorhanden ist, langfristig nicht die Methode der Wahl sein, um Wasserstoff herzustellen.

Bei den oben genannten Prozessen sind mit α -Eisen bzw. Nickeloxid sogenannte Katalysatoren im Einsatz. Schon vor rund 8000 Jahren wurden von dem Volk der Sumerer in Mesopotamien erste katalytische Prozesse angewendet, bei denen Essigsäure aus Alkoholen durch katalytisch wirkende Enzyme hergestellt wurde. Eine ganze Reihe weiterer katalytischer Reaktionen wurden im 18. und 19. Jahrhundert entdeckt, unter anderem die Stärkespaltung von Zucker unter Säurekatalyse im Jahr 1781 vom französischen Pharmazeut Antoine Augustin Parmentier. Im Jahr 1823 erfand Johann Wolfgang Döbereiner das nach ihm benannte Döbereiner Feuerzeug, welches mittels Platin-Katalysator Wasserstoff entzünden kann. Es war aber Jöns Jacob Berzelius, der 1835 erkannte, dass in all diesen Reaktionen neben den

Edukten und Produkten immer auch ein weiterer Stoff in der Reaktion notwendig war, der dabei nicht verbraucht wurde. Er prägte den Begriff der Katalyse.

1.1 Katalyse

Unter Katalysatoren versteht man ganz allgemein Stoffe, die die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion senken und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, ohne dabei selbst verbraucht zu werden. Man spricht von heterogener Katalyse, wenn der Katalysator und die reagierenden Stoffe in unterschiedlicher Phase vorliegen, etwa als Flüssigkeit und Feststoff. In den meisten Prozessen liegt der Katalysator als Feststoff vor, was viele Vorteile hat wie zum Beispiel die leichte Trennung des Katalysators von den Edukten und Produkten. Mithilfe eines Potentialdiagramms kann der Unterschied zwischen einer stöchiometrischen (unkatalysierten) Reaktion und einer katalytischen Reaktion veranschaulicht werden.

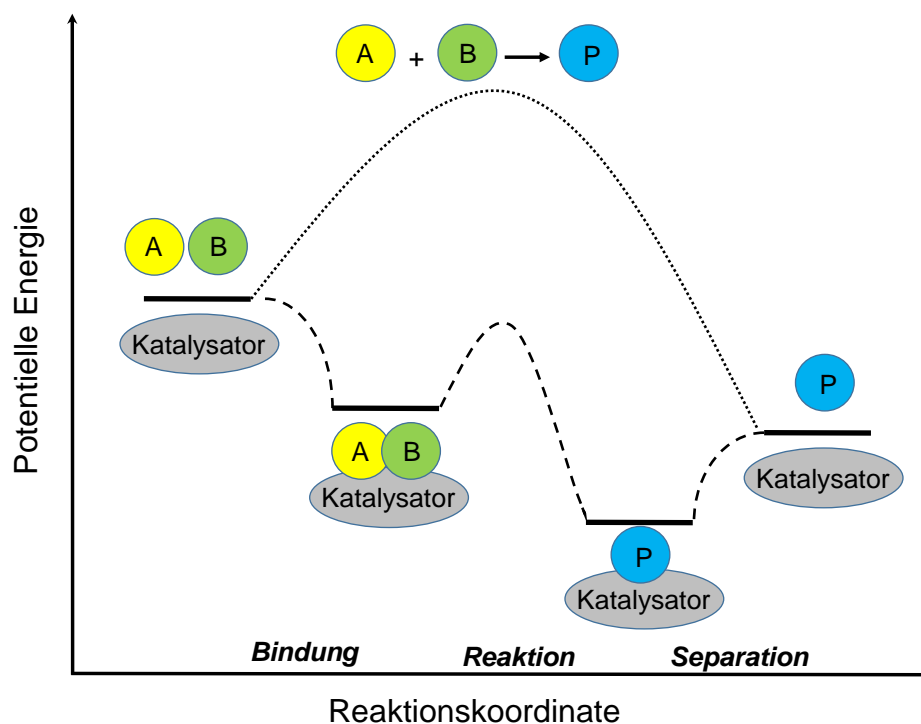


Abbildung 1.4: Vergleich zwischen katalysierter und unkatalysierter Reaktion mit $\Delta G < 0$.

Meist rührt die katalytische Wirkung von der Oberfläche des Katalysators her, welche die reagierenden Stoffe durch physikalische oder chemische Bindung des Katalysators in einen aktiven Zustand überführt. In der Abbildung 1.4 ist der obere Reaktionspfad (unkatalysiert) die Visualisierung der Arrhenius-Gleichung $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$. Der untere Pfad (katalysiert)

zeigt die spontane Bindung von den Edukten A und B an dem Katalysator, welche dann im zweiten Schritt miteinander zum Produkt P reagieren, bevor P im letzten Schritt sich wieder vom Katalysator separiert und den Katalysator wieder in den Reaktionszyklus entlässt. Die Änderung der freien Reaktionsenthalpie ΔG ist unverändert, also beeinflusst der Katalysator nicht die Lage des chemischen Gleichgewichts ($\Delta G = -RT \ln K$). Dies bedeutet, dass eine nicht freiwillig ablaufende Reaktion auch durch einen Katalysator nicht ermöglicht wird, da es sich nur um eine Veränderung der Kinetik und nicht der Thermodynamik handelt.

1.2 Photokatalyse

Die Natur vollführt tagtäglich viele Prozesse, ohne die kein Mensch existieren könnte. Einer dieser Prozesse ist die Photosynthese von Pflanzen, bei der durch eine photochemische Reaktion Sauerstoff hergestellt wird, welches die Basis des Lebens für alle aeroben Lebewesen bildet. Bei dieser Reaktion werden aus Wasser und dem Treibhausgas CO_2 mithilfe von Sonnenlicht molekularer Sauerstoff und Kohlenwasserstoffverbindungen produziert.



Photochemie im allgemeinen bedeutet eine durch die Absorption von Licht induzierte chemische Veränderung. Die Definition nach IUPAC lautet:

Photokatalyse ist definiert als die Veränderung in der Rate einer chemischen Reaktion oder ihrer Initiierung unter ultravioletter, sichtbarer oder infraroter Strahlung in der Anwesenheit einer Substanz - dem Katalysator - welcher Licht absorbiert und in der chemischen Transformation der Reaktionspartner involviert ist.^[5]

Das erste Mal wurde der Terminus *Photokatalyse* wahrscheinlich von Plotnikov im Jahre 1910 in seinem Buch *Photochemie* benutzt.^[6]

Wie in Abbildung 1.5 zu erkennen ist, benötigen endotherme Reaktionen eine Überwindung der Aktivierungsenergie E_A um Edukte in die entsprechenden Produkte umzusetzen. Bei der Photokatalyse wird das Edukt durch Zufuhr von Lichtenergie in einen angeregten Übergangszustand geführt. In einem adiabatischen Reaktionsverlauf wird das angeregte Edukt zunächst zu einem angeregten Produkt transformiert und im Anschluss unter Strahlung ($h\nu'$) oder unter nicht-strahlender Deaktivierung zum letztendlichen Produkt umgewandelt.

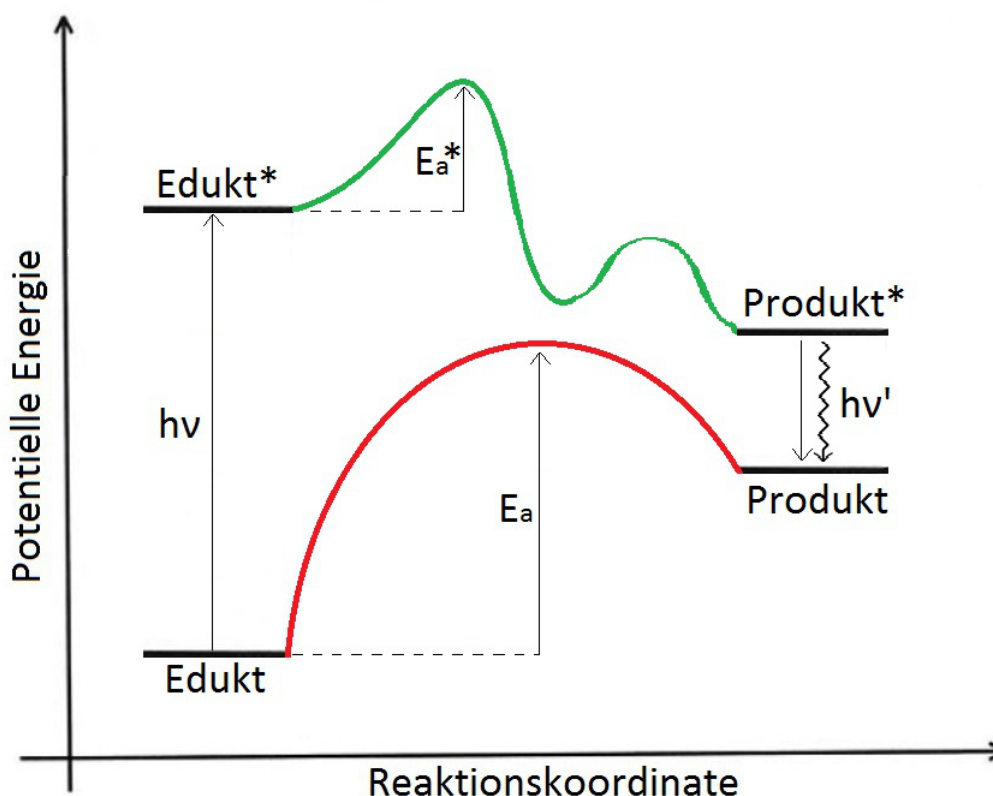


Abbildung 1.5: Potentialdiagramm einer thermalen (rote Linie) und einer photochemischen (grüne Linie) endothermen Reaktion eines Edukts über die Übergangszustände zu einem Produkt.

1.2.1 Photoelektrischer Effekt

Sonnenlicht besteht aus elektromagnetischer Strahlung, welche das gesamte Spektrum abdeckt. Sie reicht von 0,1 nm (Röntgenstrahlung) bis zu den langen Radiowellen (über 2000 nm) und hat dabei ihr Maximum bei 500 nm (grün-blaues Licht). Der sichtbare Bereich liegt bei etwa 300 bis 800 nm (vgl. Abbildung 1.6). Physikalisch besteht Licht aus Photonen, deren Aufenthaltsort quantenmechanisch als Wellenfunktion beschrieben werden kann. Es gilt im allgemeinen, je kleiner die Wellenlänge der Photonen, desto größer ist deren Energie. Diese Energie wird in der Photochemie in chemische Energie umgewandelt.

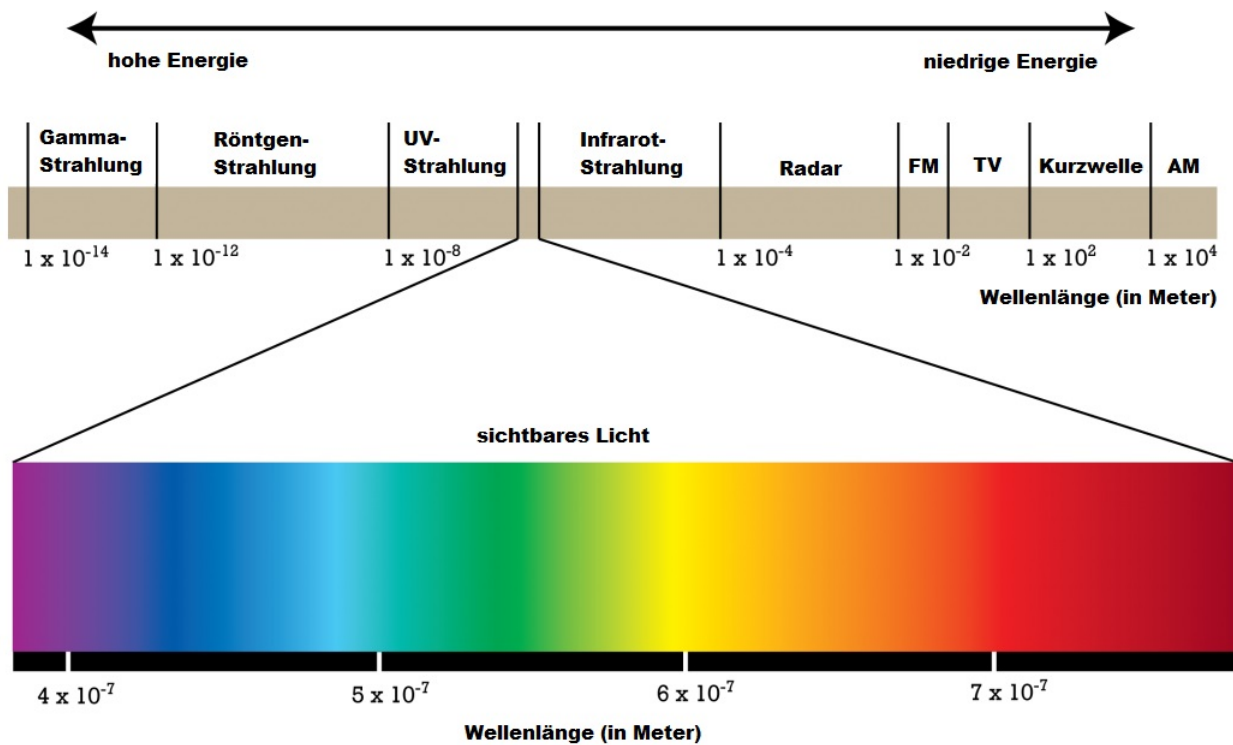
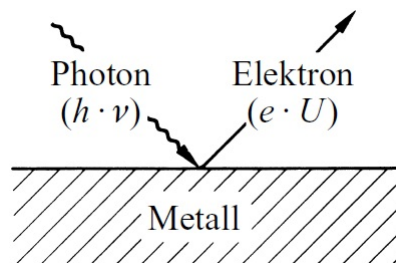


Abbildung 1.6: Übersicht elektromagnetischer Strahlung.

Albert Einstein hat mit seiner Arbeit zum photoelektrischen Effekt gezeigt, dass durch Bestrahlung eines Metalls mit Licht Elektronen aus dem Metall herausgeschlagen werden können, wenn das Licht eine bestimmte Minimalfrequenz (photoelektrische Schwelle) hat^[7] (vgl. Abbildung 1.7). So kann zum Beispiel ein Elektron aus metallischem Natrium austreten, wenn eine Auslöseenergie E_A von etwa 1,9 eV pro Elektron überwunden wird. Für solch eine Überwindung der photoelektrischen Schwelle benötigt man also orangerotes Licht ($\lambda \approx 650 \text{ nm}$).

Abbildung 1.7: Photoelektrischer Effekt.^[8]

Elektronen werden durch den Photoeffekt durch eingestrahktes Licht in höhere Energienive-

aus gehoben. Ist der Energiegewinn groß genug (bzw. die Austrittsarbeit entsprechend klein) können die Elektronen den Festkörper verlassen und man spricht vom äußeren Photoeffekt. Beim inneren Photoeffekt werden die Elektronen innerhalb des Festkörpers in ein energetisch höherwertigen Zustand angeregt. Dies kann man besonders bei Halbleitern feststellen, wo Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband angeregt werden (vgl. Kapitel 1.3).

1.3 Die optische Bandlücke

Die Molekülorbitaltheorie besagt, dass eine Bindung zwischen zwei Atomen als eine Überlappung zweier Atomorbitale angesehen werden kann, welche zwei Molekülorbitale (MOs) bilden: Ein tiefer liegendes bindendes MO und ein höher liegendes antibindendes MO. Wenn nun ein drittes und viertes Atom hinzukommt, steigt die Anzahl der MOs auf 6 bzw. 8. Eine lineare Kette einer unendlichen Anzahl an Atomen (N), wie man es entlang einer Achse in einem idealen Kristall findet, enthält also $N/2$ besetzte und $N/2$ unbesetzte MOs. Mit einer ansteigenden Anzahl N werden die Niveaus enger und formen schlussendlich ein breites Energieband, welches durch das ganze Kristallgitter delokalisiert ist.

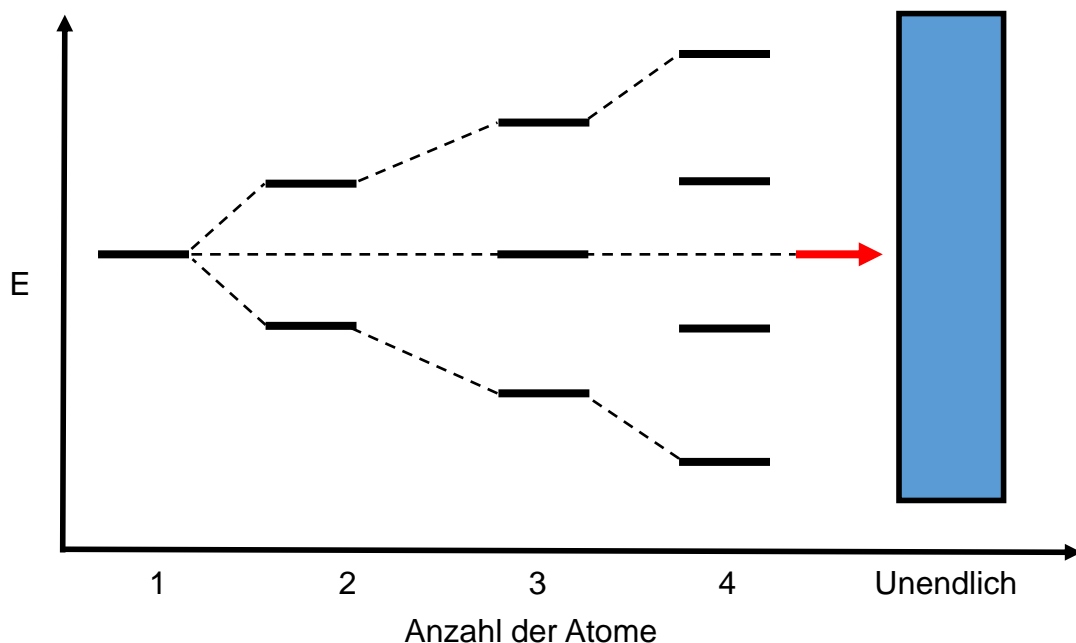


Abbildung 1.8: Interaktion von Atomorbitalen in einer linearen Kette.

Wenn die lineare Atomkette nun in drei Dimensionen ausgeweitet wird, dann wird jeder Typ der Atomorbitale weitere MOs bilden. Dementsprechend wird ein s Band, ein p Band, ein d Band und so weiter, geformt, welche durch den ganzen Kristall komplett delokalisiert sind. Abhängig von der spezifischen Komponente, sind manche Bänder teilweise oder komplett mit Elektronen gefüllt. Im Fall von Natrium zum Beispiel enthalten N Atome eine Anzahl von N 3s Elektronen, welche komplett die $N/2$ bindenden MOs auffüllen und die $N/2$ antibindenden MOs unbesetzt lassen. Natrium ist ein guter elektrischer Leiter, weil es ein teilweise gefülltes Energieband besitzt und sich Elektronen darin fast ohne Aktivierung bewegen können. Eine ähnliche Situation liegt vor, wenn ein besetztes Band mit einem unbesetzten überlappt. Beide Fälle sind charakteristisch für Metalle. Ist das leere Band von dem gefüllten Band separiert, nennt man den Abstand Bandlücke. Man kann elektrische Leitfähigkeit beobachten, wenn Elektronen vom Valenzband zum leeren Leitungsband über diese Energielücke E_g , die nur wenige Elektronenvolt groß sein darf, angehoben werden. Dies kann durch die Absorption von Energie in Form von Hitze oder Licht geschehen. Systeme mit solch einer Bandlücke (verbotene Energieniveaus) werden Halbleiter oder Isolatoren genannt, je nachdem wie groß die Bandlücke E_g ist. Halbleiter haben typischer Weise Bandlücken von 1-6 eV, während Isolatoren Bandlücken von über 6 eV besitzen. Sind die Energiebänder durch eine sehr schmale Zone $E_g < 0.1$ eV getrennt oder überlappen sich die Bänder, so spricht man von elektrischen Leiter, welche man ihrerseits in Halbmetalle mit sehr schmaler Bandlücke bzw. nur geringer Bänderüberlappung und in Metalle mit deutlicher Bänderüberlappung unterscheidet.^[8]

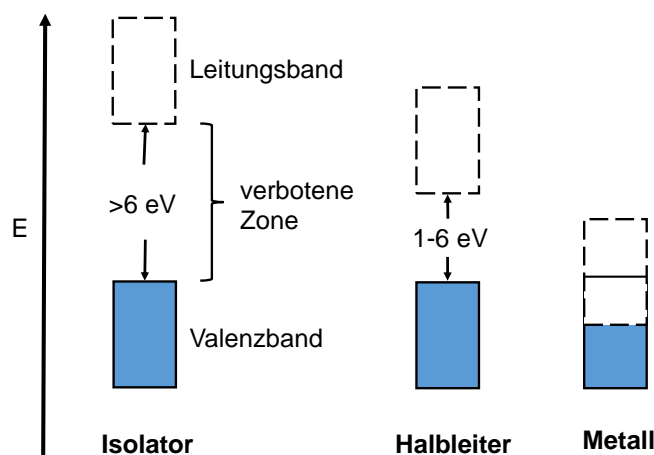


Abbildung 1.9: Vergleich der Bandlücken zwischen Leitern, Halbleitern und Isolatoren.

Es ist also durch Licht (vgl. Kapitel 1.2.1) möglich, Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband eines Halbleiters anzuheben und so Elektron-Loch-Paare zu erzeugen. Die Ladungen können dann entweder rekombinieren oder aber chemische Reaktionen eingehen. Die Spaltung von Wasser in molekularen Sauerstoff und Wasserstoff ist eine mögliche Anwendung.

1.4 Wasserspaltung

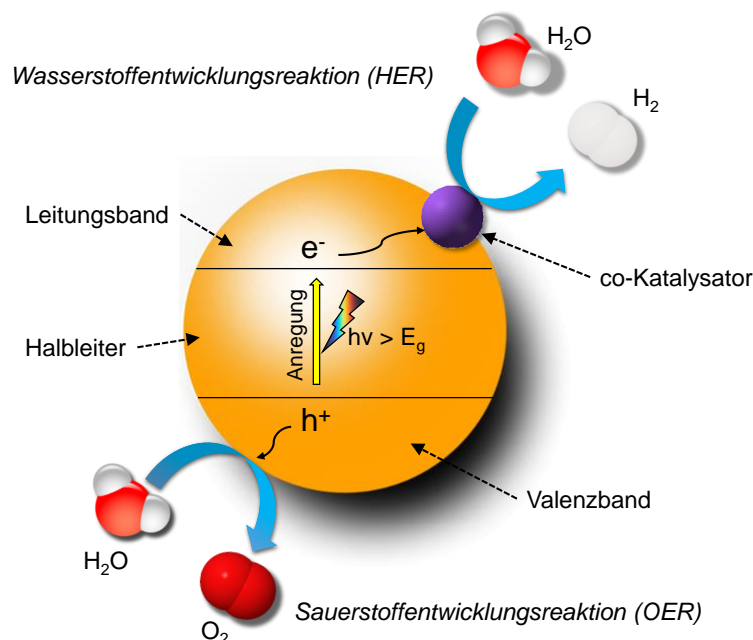
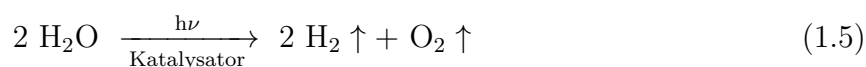


Abbildung 1.10: Schematische Darstellung der photokatalytischen Wasserspaltung an einem Halbleiter mit co-Katalysator für die Wasserstoffentwicklungsreaktion.

Geeignete Halbleitermaterialien verfügen über die Eigenschaft photochemische Reaktionen katalysieren zu können, die ohne ihr Zutun so nicht freiwillig ablaufen würden. Durch die Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband heraus in das Leitungsband entsteht ein Elektron-Loch-Paar. Diese Anregung kann mit sichtbarem Licht geschehen, solange die Energie der Strahlung groß genug ist, die Bandlücke des Halbleiters zu überwinden. Die Spaltung von Wasser ist ein interessanter Prozess, bei dem neben Sauerstoff auch der energiereiche

Wasserstoff entsteht.



Diese Reaktion erfordert die Durchführung zweier Teilreaktionen, namentlich die Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl. Hydrogen Evolution Reaction, HER) und die Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl. Oxygen Evolution Reaction, OER).



Die HER ist ein Zwei-Elektronen-Prozess, bei dem zwei Wasserstoff-Ionen reduziert werden, während die OER ein Vier-Elektronen-Prozess ist, bei dem zwei Sauerstoffatome oxidiert werden.

Die Redoxpaare $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ (-0,41 V vs. NHE) und $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (0,82 V vs. NHE) besitzen in neutralem Wasser eine Potentialdifferenz von 1,23 V, was eine direkte Anforderung an den Photokatalysator stellt. Um die Teilreaktionen ablaufen zu lassen, muss die theoretische Größe der Bandlücke des Halbleiters größer als 1,23 eV sein, was Licht einer Wellenlänge von 1007 nm entspricht.

$$\text{Bandlücke(eV)} = 1239/\lambda(\text{nm}) \quad (1.8)$$

1.4.1 Materialien für die Photokatalyse

Wenn die photokatalysierte Wasserspaltung mit sichtbarem Licht (400 – 800 nm) funktionieren soll, muss die Bandlücke des Halbleiters in dem Energiebereich von 3,1 – 1,6 eV liegen.

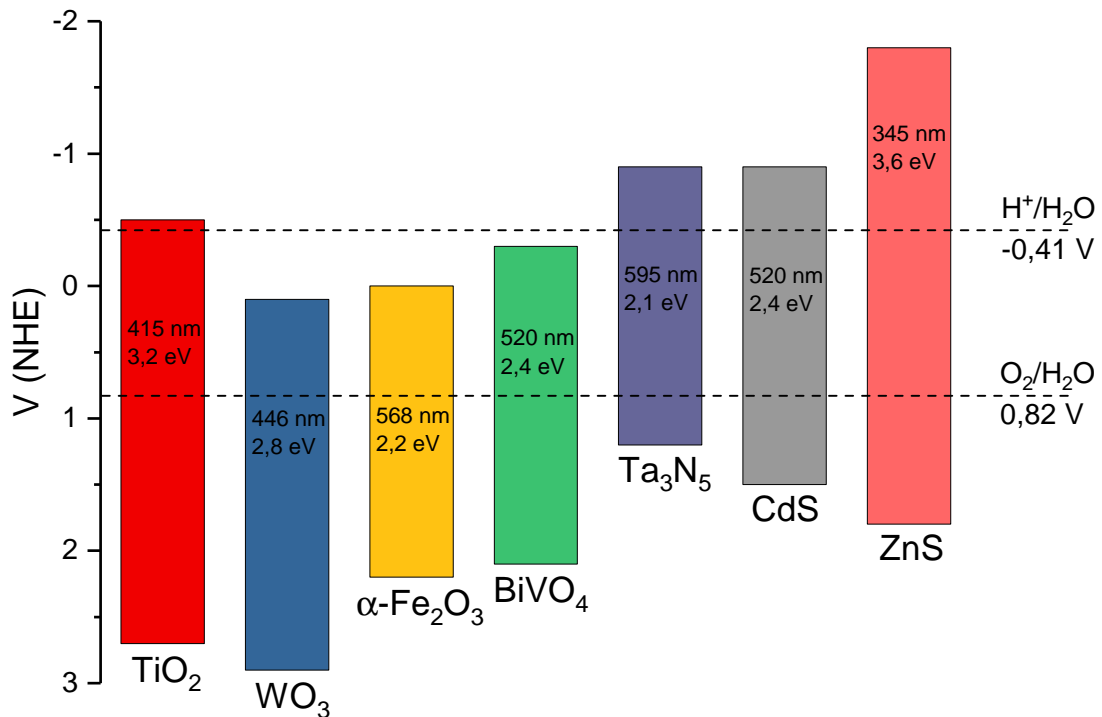


Abbildung 1.11: Bandlückenpositionen von einigen Halbleitern in neutralem Wasser. Die gestrichelten Linien zeigen die Potentiale der Wasserspaltung.^[9]

Die energetischen Positionen der Bänder von Tantalnitrid (Ta₃N₅) liegen in einem idealen Bereich und so ist dieser Halbleiter ein gutes Beispiel für einen Photokatalysator, der in der Lage ist, Wasser in seine Bestandteile zu spalten. Nicht jedes Material mit geeignet großer Bandlücke ist gleichzeitig in der Lage die Wasserspaltung zu vollziehen. Das liegt an der energetischen Lage der Bänder. Die Bandlücke von Wolframoxid (WO₃) liegt zum Beispiel mit 2,8 eV genau in dem passenden Energiebereich und könnte die erforderlichen 1,23 V bereitstellen. Dies ist aber nicht möglich, weil das Leitungsband bei +0,1 V liegt und somit nicht in der Lage ist, die HER zu vollziehen, weil diese bei -0,41 V liegt. Ein Beispiel dafür, dass das Valenzband nicht geeignet für die OER liegt, ist der Halbleiter Cadmiumselenid (CdSe), dessen Valenzband oberhalb der 0,82 V der OER liegt.^[10] Dass nicht jedes Material mit passenden Bandpositionen gleichzeitig ein brauchbarer Katalysator für die Wasserspaltung ist zeigt das Beispiel Cadmiumsulfid (CdS). Wie in Abbildung 1.11 zu

erkennen ist, liegt das Potential von Cadmiumsulfid ideal für gesamte Wasserspaltung, jedoch ist dieses Material ebenfalls ungeeignet, weil S^{2-} bevorzugt von den gebildeten Löchern oxidiert wird einhergehend mit der Elution von Cd^{2+} .^[11]



Diese Reaktion wird Photokorrosion genannt und ist oft ein Problem von Metallsulfiden. Für die Halbreaktion der HER ist CdS allerdings ein sehr guter Photokatalysator, wenn ein Loch-Scavenger eingesetzt wird. Andersherum ist zum Beispiel WO_3 ein guter Photokatalysator für die OER-Halbreaktion, wenn ein Elektronenakzeptor vorhanden ist. Man kann also zusammenfassen, dass die Bandstruktur eine thermodynamische Voraussetzung, aber keine hinreichende Bedingung darstellt.

Elektronen-Loch-Paare existieren nur so lange, bis die Ladungsträger an der Oberfläche weiter reagieren oder zurück rekombinieren. Um Rekombination zu vermeiden, müssen Halbleitermaterialien also besondere Eigenschaften aufweisen, die eine möglichst lange Lebensdauer der Ladungsträger gewährleisten. Die Partikelgröße und die Kristallstruktur haben starken Einfluss auf die Ladungstrennung und die Bewegung der Ladungen innerhalb des Halbleiters. Eine höhere Kristallinität resultiert in weniger Defekten und bietet damit weniger Rekombinationszentren, was zu höheren photokatalytischen Aktivitäten führt. Außerdem ist bei kleinen Partikeln die Distanz zu den reaktiven Seiten auf der Oberfläche kürzer, was zu einer Verringerung der Rekombinationswahrscheinlichkeit führt und damit zu höheren Aktivitäten.^[12]

1.4.2 co-Katalysatoren

In Abbildung 1.12 erkennt man, dass auf dem Halbleiter ein co-Katalysator (Platin) aufgebracht wurde. Dieser unterstützt den Elektronentransfer vom Halbleiter zum Elektronenakzeptor H^+ , wodurch dieser zu Wasserstoff reduziert wird (HER). Strukturelle und elektronische Eigenschaften (Aktive Zentren) und die Größe der Oberfläche sind wichtige Faktoren, um ein aktives Material zu gewährleisten. Um mehr und bessere aktive Zentren zu erhalten, werden oft co-Katalysatoren wie Pt ^[13], NiO ^[14] oder RuO_2 ^[15] auf das Halbleitermaterial aufgebracht. Rutheniumoxid RuO_2 wirkt als Lochfänger und unterstützt die Reaktion, bei der Sauerstoff zu molekularem O_2 oxidiert wird (OER).

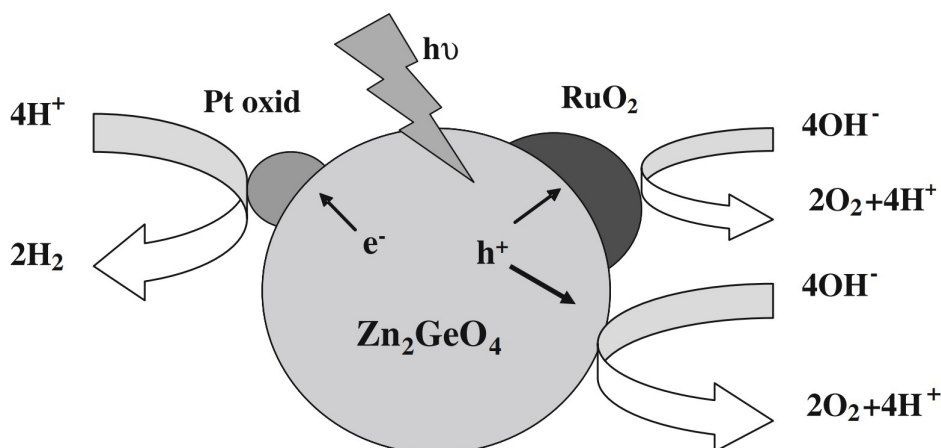


Abbildung 1.12: Schematische Darstellung der photokatalytischen Wasserspaltung mit Zn_2GeO_4 als Halbleiter und Pt und RuO_2 als co-Katalysatoren.^[16]

Um ein möglichst aktives System für die Photokatalyse zu erhalten, muss die Elektron-Loch-Rekombination unterdrückt werden. Dies kann entweder durch Einfangen des photogenerierten Lochs oder des photogenerierten Elektrons geschehen.

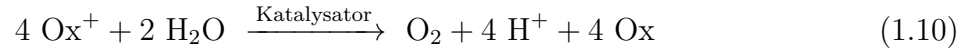
1.4.3 Sauerstoffentwicklungsreaktion

Um ein geeignetes System für die Wasserspaltung zu finden, ist es am erfolgversprechendsten, zwei separate Systeme für die Halbreaktionen OER und HER zu entwickeln. Diese zwei Photokatalysatoren können dann als Z-Schema zusammengefügt eine effiziente Wasserspaltung gewährleisten. In solchen Systemen sind die Anforderungen an das Halbleitermaterial weniger streng, da sie nur für eine Halbreaktion verwendbar sein müssen. Die Entwicklung von aktiven Materialien für die OER ist von größerer Bedeutung, findet bei dieser Halbreaktion doch ein Vier-Elektronen-Prozess statt. Diese Halbreaktion ist daher kinetisch anspruchsvoller als die HER, welche ein Zwei-Elektronen-Prozess darstellt, und damit entscheidender bei der Herstellung von guten Systemen für die Wasserspaltung. Diese Arbeit fokussiert sich deshalb ausschließlich auf die Untersuchung von co-Katalysator/Halbleiter-Kompositen für die Sauerstoffentwicklungsreaktion.

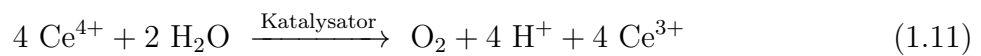
1.4.4 Opferreagenzien

Um (co-)Katalysatoren schnell und einfach auf ihre katalytische Aktivität zu untersuchen, werden oft Opferreagenzien eingesetzt. Als Oxidationsmittel muss das Opferreagenz ein geeignetes Reduktionspotential besitzen, um vom Katalysator reduziert zu werden. Das führt

zur Produktion von relativ großen Mengen an Sauerstoff, die einfache Rückschlüsse über die Aktivität des Katalysators ziehen lassen.

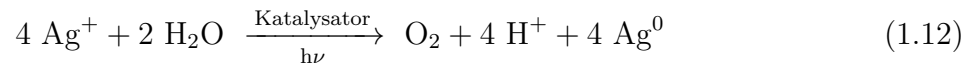


Das Oxidationsmittel ersetzt dabei die Löcher h^+ . Ein weit verbreitetes Oxidationsmittel ist $\text{Ce}^{(IV)}$, welches typischerweise in der Verbindung Cer-ammoniumnitrat, abgekürzt CAN, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{IV}(\text{NO}_3)_6$ eingesetzt wird. Es handelt sich um einen Ein-Elektronen-Prozess, bei dem das $\text{Ce}^{(IV)}$ zu $\text{Ce}^{(III)}$ reduziert wird.



Mit CAN lässt sich problemlos die Katalysefähigkeit von Katalysatoren hinsichtlich ihrer Redox-Aktivität messen, wobei die Katalysatoren nicht unbedingt photokatalytisch aktiv sein müssen. Das Redoxpotential $E^0(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+})$ liegt bei 1,72 V und damit liegt ein spontaner Prozess vor.

Für Experimente, bei denen die Katalysefähigkeit von Halbleitern oder co-Katalysator/Halbleiter-Kompositen unter Einfluss von Licht getestet werden soll, eignet sich Silber in Form von Silbernitrat besonders gut. Wird der Photokatalysator mit Licht bestrahlt, reduziert er das $\text{Ag}^{(+)}$ in einem Ein-Elektronen-Prozess zu elementaren $\text{Ag}^{(0)}$.



Mit solchen Opferreagenzien lassen sich also Aussagen über die katalytische Reaktivität von partikulären Proben in wässrigen Suspensionen treffen. Das Silber ersetzt dabei die HER. Die Teilreaktionen dieser Reaktion lassen sich folgendermaßen formulieren:



2 Stand der Dinge

Das bisherige Kapitel behandelte vor allem die Motivation dieser Arbeit und ihren theoretischen Hintergrund. Es wurde der Begriff der Photokatalyse erläutert und die mögliche Anwendung der Halbleiter-Photokatalyse für die Wasserspaltung aufgezeigt. In diesem Kapitel sollen die wissenschaftlichen Arbeiten erläutert werden, auf deren Grundlage diese Arbeit basiert und eine kurze Einführung in die für diese Arbeit wichtigsten Verbindungen (BiVO_4 und Co-oxid) gegeben werden.

Im Jahr 1839 veröffentlichte Alexandre Edmond Becquerel eine Arbeit mit dem Titel »*Untersuchungen über die Wirkung der chemischen Strahlen des Sonnenlichts mittelst elektrischer Ströme*«^[17]. Diese Arbeit sollte die erste gewesen sein im Bereich der Photoelektrochemie. Er beobachtete einen elektrischen Strom zwischen zwei Platin-Elektroden, die in eine Elektrolytlösung eingetaucht waren, wenn er sie mit Licht bestrahlte. Bereits am Anfang des 20. Jahrhunderts im Jahre 1910/12 stellten Plotnikow^[6] und Ciamician^[18] die Bedeutung von Licht für chemische Reaktionen heraus und prognostizierten eine Verwendung als Energiequelle, wenn die Kohlevorkommen auf der Welt erschöpft sein werden. Rund 60 Jahre später waren es Arbeiten von Boddy^[19] und später auch Fujishima und Honda^[20], die den Weg ebneten für intensive Forschungen an photoelektrochemischer Wasserspaltung. Sie nutzten TiO_2 als Halbleiter, welches unter UV-Licht in der Lage war, Wasser aufzuspalten. TiO_2 war seitdem im Fokus vieler Arbeitsgruppen, hat aber den Nachteil, dass energiereicheres UV-Licht benötigt wird, da die Bandlücke bei 3 eV liegt, und nur ein geringer Teil des Sonnenspektrums aus UV-Licht besteht.

In den 80er und 90er Jahren haben andere Photokatalysatoren das Interesse von Forschern geweckt, wie zum Beispiel WO_3 ^[21] und BiVO_4 . Durch die kleineren Bandlücken von 2,8 bzw. 2,4 eV sind sie in der Lage, sichtbares Licht für photokatalytische Reaktionen auszunutzen. Erste Forschungen von Kudo et al. 1998 zeigten, dass BiVO_4 unter sichtbarem Licht mit Silbernitrat als Opferreagenz Sauerstoff erzeugen kann.^[22]

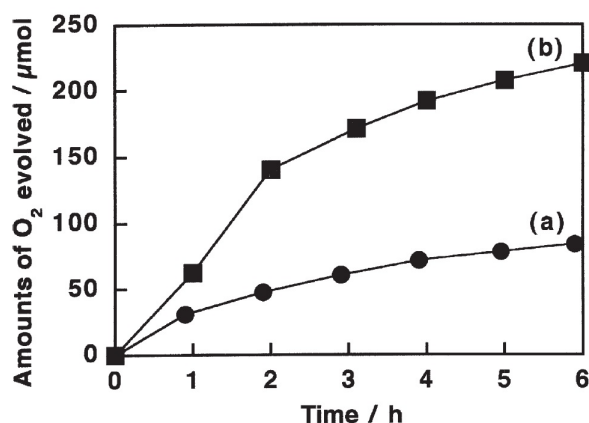


Abbildung 2.1: Originaldiagramm aus der Veröffentlichung von Kudo et al. im Jahr 1998. Der Graph zeigt die Sauerstoffentwicklung von WO₃ (b) im Vergleich mit BiVO₄ (a) über einen Zeitraum von 6 Stunden. ^[22]

In den nächsten 10 Jahren folgten weitere Forschungen zum Abbau organischer Verbindungen durch photokatalytische Zersetzung mit BiVO₄. ^[23,24,25]

Für die Synthese von BiVO₄ sind mehrere Methoden bekannt, wie zum Beispiel die Festkörperreaktion, bei der Bi₂O₃ und NH₄VO₃ an Luft für 5 Stunden bei 700-900 °C kalziniert werden. ^[22] Weitere Methoden sind die Tensid-unterstützte Hydrothermale Synthese ^{[26] [27]}, die zu faserförmigen BiVO₄ führt, sowie die metallorganische Zersetzung ^[28]. Die weit verbreitetste Synthesemethode stellt aber die Fällung aus wässrigen Lösungen dar. ^[24,29,30] Bei dieser Fällungsrouten werden Bi(NO₃)₃ und NH₄VO₃ in Salpetersäure gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Base gefällt.

2.1 Bismutvanadat

Bismuthvanadat ist ein anorganisches Gelbpigment aus der Stoffgruppe der Vanadate mit der chemischen Formel BiVO₄. Das in der Natur als Mineral Pucherit vorkommende Bismutvanadat besitzt eine orthorhombische Kristallstruktur. ^[31] Die Struktur von synthetisierten BiVO₄ ist jedoch nicht Pucherit, sondern eine Scheelit- oder Zirkon-Struktur. ^[29,32]

Die Scheelitstruktur kann monoklin (Raumgruppe: *I*2/b mit $a = 5.1935 \text{ \AA}$, $b = 5.0898 \text{ \AA}$, $c = 11.6972 \text{ \AA}$, $\gamma = 90.387^\circ$) ^[31] oder tetragonal (*I*4₁/a, $a = b = 5.1470 \text{ \AA}$, $c = 11.7216 \text{ \AA}$) kristallisieren, während die Zirkon-Struktur tetragonal ist (*I*4₁/a; $a = b = 7.303 \text{ \AA}$ and $c = 6.584 \text{ \AA}$) ^[33]. Die Bandlücke von BiVO₄ in der monoklinen Scheelit-Struktur beträgt 2,41 eV, in der tetragonalen Scheelit-Struktur 2,34 eV und in der tetragonalen Zirkon-Struktur 2,9 eV. ^[29]

Der Unterschied zwischen tetragonaler und monokliner Scheelit-Struktur ist folgender: die Polyeder um die V und Bi Ionen sind in der monoklinen Struktur verzerrter, was die vierzählige Symmetrie entfernt, welche das tetragonale System auszeichnet. So sind zum Beispiel in der tetragonalen Scheelit-Struktur alle vier V-O Bindungslängen gleich, aber in der monoklinen Scheelit-Struktur existieren zwei unterschiedliche Bindungslängen (1.631 Å und 1.689 Å). Außerdem unterscheiden sich auch die Bi-O Bindungslängen in den beiden Strukturen. So gibt es in der tetragonalen Scheelit-Struktur zwei fast gleiche Bindungslängen (2.453 Å und 2.499 Å) und in der monoklinen Struktur vier unterschiedliche Bi-O Bindungslängen (2.408 Å, 2.425 Å, 2.538 Å und 2.672 Å).^[31] Im Röntgendiffraktogramm unterscheiden sich beiden Scheelit-Strukturen vor allem durch gesplittete Reflexe bei 18,5° und 35°, sowie durch einen Reflex bei 15°, der nur in der monoklinen Struktur auftritt.

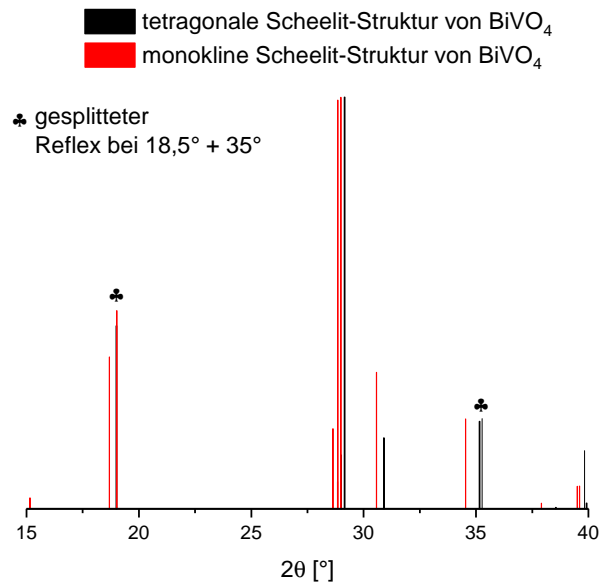


Abbildung 2.2: Röntgendiffraktogramm von BiVO₄ in monokliner^[31] und tetragonaler^[34] Scheelit-Struktur. (monoklin: PDF 14-688; tetragonal: PDF 01-078-1534)

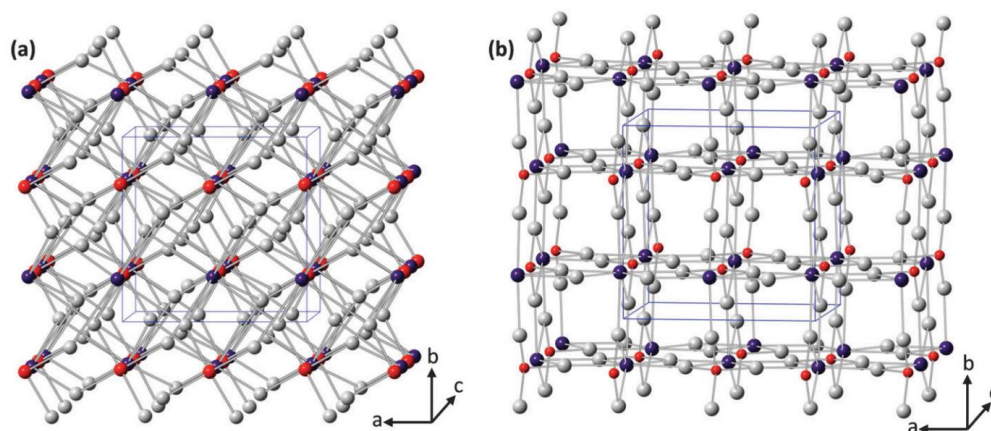


Abbildung 2.3: Kristallstrukturen von tetragonalen a) Scheelit- und b) Zirkon-BiVO₄ (rot: V, lila: Bi und grau: O).^[32]

In beiden Scheelit-Strukturen ist jedes Vanadiumatom tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen koordiniert und jedes Bismutumatom ist von acht Sauerstoffatomen umgeben von acht verschiedenen VO₄-Tetraedern. So ist jedes Sauerstoffatom in der Scheelit-Struktur von einem Vanadiumatom und zwei Bismutatomen koordiniert. In der Zirkon-Struktur sind die Vanadiumatome ebenfalls von vier Sauerstoffatomen und die Bismutatome von acht Sauerstoffatomen umgeben, aber jedes Bismutumatom ist nur noch von sechs VO₄-Tetraedern umgeben, weil zwei VO₄-Einheiten mit jeweils zwei Sauerstoffatomen an das Bismut koordinieren. So sind alle Sauerstoffatome mit zwei Bismut- und einem Vanadiumzentrum verbunden.

Nach Kudo et al.^[29] ist die Bildung von BiVO₄ in tetragonaler Scheelit-Struktur kinetisch bevorzugt, wenn der pH-Wert plötzlich ansteigt durch Zugabe einer Base, obwohl die monokline Scheelit-Struktur die thermodynamisch stabilere Form von BiVO₄ ist. Es wurde von Kudo et al. auch gezeigt, dass die tetragonale Scheelit-Struktur des BiVO₄ im Gegensatz zur monoklinen Scheelit-Struktur unter Bestrahlung von sichtbarem Licht nicht photokatalytisch aktiv ist. Nur unter UV-Strahlung wurde ein wenig Aktivität gemessen, welche aber im Vergleich zur Aktivität der monoklinen Scheelit-Struktur von BiVO₄ verschwindend gering ist. Dieser Unterschied beruht vor allem auf der Verzerrung der Polyeder um die Bi- und V-Atome in der monoklinen Struktur. Diese Verzerrung verstärkt die lokale Polarisierung, was wiederum die Elektronen-Loch-Trennung verbessert.

Die tetragonale Zirkon-Struktur ist wie die tetragonale Scheelit-Struktur ebenfalls bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht nur marginal photokatalytisch aktiv, vor allem auf Grund

der größeren Bandlücke von 2,9 eV.^[35]

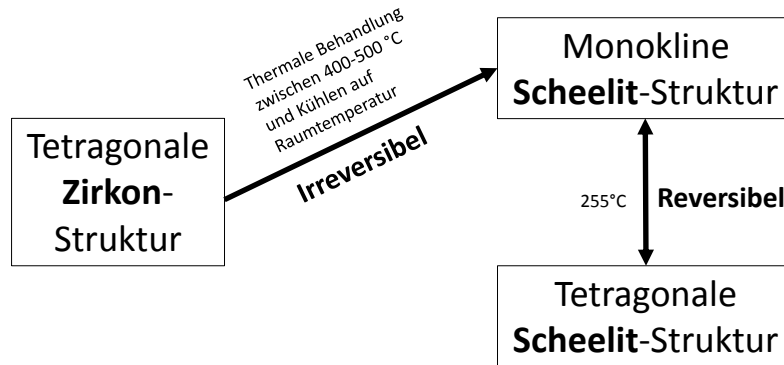


Abbildung 2.4: Phasenübergänge von BiVO_4 .^[29]

Die Synthese bei tiefen Temperaturen resultiert in der tetragonalen Zirkon-Struktur, während die Präparation bei hohen Temperaturen die monokline Struktur produziert.^[36] Eine thermische Behandlung der Zirkon-Struktur führt ab 400-500 °C irreversibel zu einer Phasenumwandlung zur monoklinen Scheelit-Struktur. Diese Umwandlung ist allerdings laut Bhattacharya et al.^[37] auch durch Mörsern nach der Synthese möglich. Die monokline Scheelit-Struktur geht bei 255 °C reversibel in eine tetragonale Scheelit-Struktur über.

2.2 Kobaltoxide als co-Katalysatoren

Viele Studien haben gezeigt, dass bereits kleine Mengen an Edel- oder Übergangsmetalloxiden, insbesondere Pt ^[13], Ag ^[30], NiO ^[14] und RuO_2 ^[38], die Aktivität der Photokatalysatoren erheblich steigern.

Iwakura et al.^[39] führten 1981, Rasiyah und Tseung^[40] im Jahr 1983 Studien mit Co_3O_4 -Elektroden für die Sauerstoffentwicklungsreaktion durch. Kobalt besitzt drei gut definierte Oxide: CoO (kubisch), Co_2O_3 (hexagonal) und Co_3O_4 (Spinell). Die Kationenverteilung im Spinell lautet $\text{Co}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, wobei alle Co^{2+} tetraedrisch und alle Co^{3+} oktaedrisch koordiniert sind (normaler Spinell). Vor etwa 10 Jahren wurde gezeigt, dass die Kombination von CoO_x auf TiO_2 ^[41] zu verbesserten Ergebnissen in der photokatalytischen Wasserspaltung

führt. Kobaltoxide, wie CoO oder Co_3O_4 sind p-typ Halbleiter mit interessanten elektronischen und magnetischen Eigenschaften. Ihnen wurde die Eignung als effizienter Katalysator^[42] nachgewiesen und sie gelten als Oxidmaterial mit vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten.^[43] Nocera^[44] zeigte 2008 einen OER-Katalysator, der in situ auf Elektroden gebildet wird, basierend auf Kobalt. Auf inaktivem ITO-Glas (Indium-Zinnoxid) wurde eine dunkle Schicht abgeschieden, wenn eine Spannung von 1,29 V angelegt wurde und die Elektrode in einer Elektrolytlösung eingetaucht war, welche P_i (anorganische Phosphat-Ionen) und Co^{2+} enthielt. Diese Schicht bestand dann aus Co-P_i und war für die Sauerstoffentwicklung verantwortlich. Long et al. zeigten, dass Co_3O_4 in kleinen Mengen (im Verhältnis $\text{Co}:\text{BiVO}_4 = 0,8\text{w}\%$) auf BiVO_4 imprägniert, die Aktivität erheblich steigern kann, wenn man die Zersetzung von Phenol unter sichtbarem Licht ($<400\text{ nm}$) untersucht.^[45] 2016 wurde im Review-Artikel von Wang et al.^[46] aufgezeigt, dass Co_3O_4 ein überaus vielversprechendes Material ist, weil es besonders als OER-Katalysator sehr gute Aktivitäten aufzeigt ($\eta=0,49\text{ V}$ (Überpotential) bei einer Stromdichte von 10 mA/cm^2).

3 Zielsetzung

Basierend auf den in Kapitel 2 genannten Erkenntnissen, sollte sich diese Arbeit mit der Synthese von BiVO_4 als Halbleitermaterial beschäftigen und die Auswirkungen von co-Katalysatoren auf die photokatalytische Aktivität erforschen. Dabei sollte eine reproduzierbare Methode entwickelt werden, um möglichst bei jeder Synthese bei gleichen Parametern konstante Strukturen und Morphologien von BiVO_4 zu erhalten. Die katalytischen Aktivitäten von möglichen co-Katalysatoren wurden dabei einzeln sowie in Kombination mit dem Halbleitermaterial gemessen. Hierfür wurde ein Test etabliert, welcher die Redox-Aktivität einer möglichen co-Katalysatorsubstanz charakterisiert, der CAN-Test. Die Synthese von co-Katalysatoren wurde auf verschiedenen Wegen durchgeführt, um Synthese-Struktur-Beziehungen festzuhalten und im Anschluss Struktur-Aktivitätsbeziehungen herzuleiten. Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf der Synthese von Kobaltoxid und der Syntheseoptimierung. Der Effekt der Imprägnierung eines co-Katalysatormaterials auf einen geeigneten Halbleiter wurde für die photokatalytische Wasserspaltung untersucht. Dabei war es unverzichtbar, eine geeignete Messapparatur zu entwickeln. Ein großer Teil dieser Arbeit beschäftigte sich deshalb mit dem Aufbau und der Charakterisierung eines Messstands für photokatalytische Aktivität, um vergleichbare und aussagekräftige Messungen durchführen zu können.

4 Experimenteller Teil

4.1 Apparaturen für die Synthese

4.1.1 Optimax

Vollautomatisierte Synthesen wurden an einem Optimax 1001 der Firma Mettler Toledo (Greifensee, Schweiz) durchgeführt. Für die Synthesen wurden verschiedene Chemikalien über Kunststoff-Leitungen in ein 500 bzw. 1000 mL Reaktionsgefäß mit einer genau eingestellten Zuflussrate zugeführt. Dabei wurde stets die Temperatur, sowie der pH-Wert gemessen und kontrolliert.

4.1.2 Solvothermalreaktor

Die Versuche und Nachbehandlungen unter solvo- bzw. hydrothermalen Bedingungen wurden in einem 250 mL Druckaufschlussgefäß (DAB-3) der Firma Berghof Products + Instruments GmbH (Enningen, Deutschland) durchgeführt. Für die Versuche wurden die Proben in entsprechende TFM-Gefäße mit Deckel überführt.

4.1.3 Kalzinierofen

Die Kalzinierungen und die Nachbehandlungsversuche an Luft wurden in einem Muffelofen vom Typ LE 6/11/B150 der Firma Nabertherm GmbH (Lilienthal, Deutschland) durchgeführt, dessen Höchsttemperatur bei 1100 °C liegt. Für die Versuche wurden die Proben in einen Keramiktiegel überführt.

4.1.4 Tischzentrifuge

Für Abtrennung von Feststoffen von Flüssigkeiten wurde eine Tischzentrifuge Z 206 A der Firma Hermle Labortechnik GmbH (Wehingen, Deutschland) benutzt. Die Zentrifuge verfügt

über einen Winkelrotor mit 6 Slots für je ein 50 mL Zentrifugenröhrchen und kann bis zu 6000 Umdrehungen pro Minute erreichen.

4.2 Charakterisierungsmethoden

4.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Messmethode Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction, XRD) kann Kristallstrukturen von Feststoffen identifizieren und charakterisieren. Dazu wird die zu untersuchende Probe mit Röntgenstrahlung der Wellenlängen $\lambda = 0,01 - 10$ nm bestrahlt, welche mit den Dimensionen von Atomen und Molekülen korrelieren. Durch die Bestrahlung von Netzebenen einer Kristallstruktur, werden die Strahlen in verschiedene, von der Struktur abhängige, Richtungen gestreut. Weil Kristalle fast keine Röntgenstrahlen absorbieren, können diese Strahlen besonders tief und ohne Intensitätsverlust in die Kristallstruktur eindringen. So kann für jedes Material ein einzigartiges Beugungsdiagramm aufgenommen werden und die Streuwinkel sind durch die Bragg-Gleichung beschrieben.

$$2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (4.1)$$

Die Gleichung beschreibt die Bedingungen für eine konstruktive Interferenz. Dabei ist d der Abstand der Netzebenen, θ der Winkel zur Netzebene, unter dem die Strahlung auftrifft, λ die Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung, und n die Ordnung des untersuchten Maximums von der Mitte aus, gezählt in Form einer natürlichen Zahl.

Die linke Seite der Bragg-Gleichung beschreibt den Gangunterschied zweier an zwei Netzebenen mit dem Abstand d gebeugten Röntgenstrahlen. Ist dieser Abstand ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, entsteht konstruktive Interferenz und makroskopisch wird ein Winkel von 2θ als Reflektionswinkel wahrgenommen.

Alle Diffraktogramme dieser Arbeit wurden für 2θ von 5 bis 90° an einem D8 Advance Röntgenpulverdiffraktometer der Firma Bruker (Billerica, USA) mit einer Bragg-Brentano-Anordnung^[47,48] aufgenommen. Dabei wurde ein positionsempfindlicher LYNXEYE Detektor (Ni-gefilterte CuK α Strahlung) verwendet. Schritte von 0,01° und einer Zählrate von 0,3 s wurden angewendet. Die Proben wurden in Ethanol dispergiert und auf einem Glasträger in einen runden Polymethylmethacrylat-Halter gegeben. Dieser Träger wurde während den

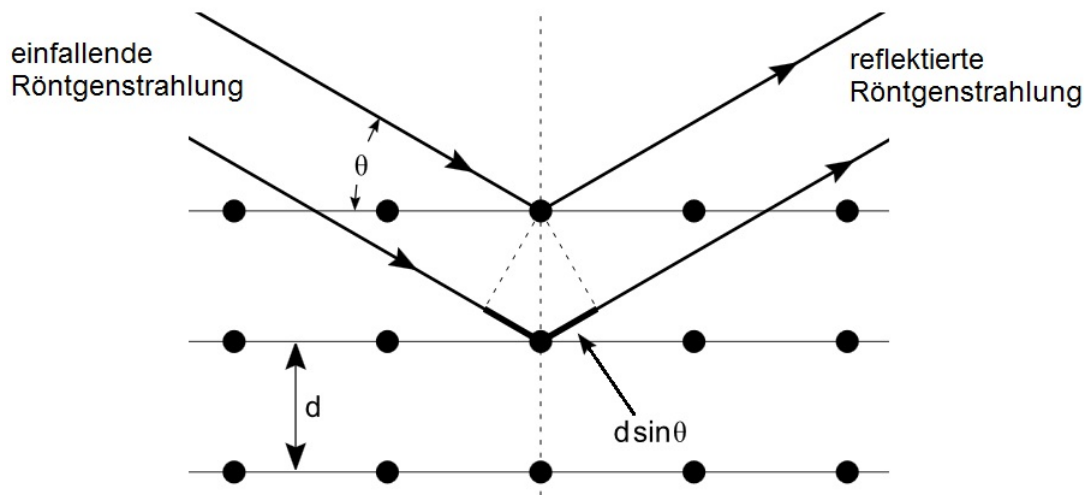


Abbildung 4.1: Beugung von eintreffender Röntgenstrahlung an einer Kristallstruktur.

Messungen langsam rotiert. Die Röntgenstrahlung wurde in einer Röntgenröhre erzeugt. Dabei emittierte ein erhitzter Wolframdraht Elektronen, welche auf das Anodenmaterial aus Kupfer trafen und durch Tiefenionisation Elektronen aus der K-Schale herausschlugen. Die entstandenen Elektronenlücken wurden durch den Rückfall von Elektronen höherer Schalen (L- und M-Schale) wieder gefüllt. Die Energiedifferenz des Elektronenübergangs zur K-Schale wird als Röntgenstrahlung emittiert. Der Elektronenübergang aus der L-Schale auf die K-Schale erzeugt $K\alpha$ -Strahlung und der Elektronenübergang aus der M-Schale auf die K-Schale erzeugt $K\beta$ -Strahlung. Diese $K\beta$ -Strahlung wird, genauso wie die parallel zur charakteristischen Röntgenstrahlung erzeugte Bremsstrahlung, durch einen Nickelfilter gefiltert.^[49]

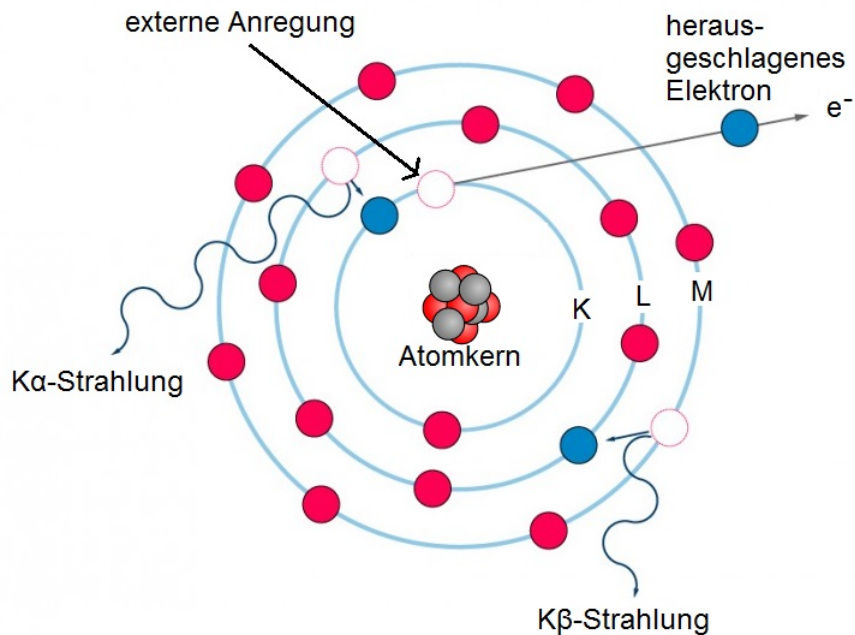


Abbildung 4.2: Erzeugung von Röntgenstrahlung durch Tiefenionisation. Eintreffende Elektronen stoßen tiefliegende Elektronen aus der K-Schale heraus, wodurch Elektronen der L-Schale die Lücke in der K-Schale besetzen. Die dabei freiwerdende Röntgenstrahlung entspricht der Energiedifferenz beider Zustände.

Durch Röntgenpulverdiffraktometrie lässt sich auch die Kristallitgröße nach Scherrer^[50] bestimmen. Die Scherrer-Gleichung beschreibt die Abhängigkeit der Reflexbreite von der Kristallitgröße.

$$\Delta(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos(\theta)} \quad (4.2)$$

Dabei ist $\Delta(2\theta)$ die volle Halbwertsbreite des Reflexes, K der Scherrer-Formfaktor mit einem Wert von ungefähr 1, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ($\text{CuK}\alpha = 0,15406 \text{ nm}$), L die Ausdehnung des Kristalls senkrecht zu den Netzebenen des Reflexes und θ der Braggwinkel. Diese Auswertung sollte allerdings mit Vorsicht genossen werden, weil kein Mikrospannungseffekte betrachtet werden, sondern ausschließlich geometrische Informationen.

4.2.2 Thermogravimetrie

Thermogravimetrische Analysen (TG) wurden an einem STA 449 F3 Jupiter Thermoanalytator der Firma NETZSCH-Gerätebau GmbH (Selb, Deutschland) durchgeführt. Etwa 50 mg Pulver wurden in einem Korundtiegel platziert und von Raumtemperatur auf $1000 \text{ }^\circ\text{C}$

erhitzt. Dabei wurde eine Heizrate von 5 °C/min und ein Gasgemisch von 21% Sauerstoff in Argon bei einer Fließgeschwindigkeit von 100 mL/min angewendet.

4.2.3 Stickstoffadsorption

Alle Materialien wurden via N₂ Adsorption in Flüssigstickstoff (T=-196 °C) charakterisiert. Dazu wurde eine Nova 3200e der Firma Quantachrome GmbH & Co KG (Odelzhausen, Deutschland) verwendet. Für die Analysen wurden zwischen 100-3000 mg Probenmaterial abgewogen und für 2 Stunden bei 80 °C im Vakuum entgast. Die Oberflächenkalkulationen wurden mittels BET-Gleichung^[51] durchgeführt, wobei p/p_0 -Daten zwischen 0,05 und 0,35 berücksichtigt wurden.

4.2.4 Rasterelektronenmikroskopie

Hochauflösende Bilder wurden in einem JSM-6510 Rasterelektronenmikroskop (REM) der Firma JEOL Ltd. (Tokyo, Japan) aufgenommen. Eine Beschleunigungsspannung von 5.0 kV und ein Emissionsstrom von 10 μ A wurden angelegt. Alle Experimente wurden unter Hochvakuum durchgeführt und die Proben wurden mit einer leitfähigen Kohlenstoffpaste auf der Metallhalterung befestigt.

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurde die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX – engl. energy dispersive X-ray spectroscopy) mit einem Quantax 400 Detektor der Firma Bruker (Billerica, USA) vollzogen.

4.2.5 Transmissionselektronenmikroskopie

TEM-Bilder wurden mit einem Cs-Aberrationskorrigierten TEM des Gerätetyps JEOL 2200FS der Firma JOEL Ltd. (Tokyo, Japan) erhalten. Das Mikroskop wurde mit 200 kV betrieben. Die Proben wurden tropfenweise in einer Ethanol-Suspension auf einen Kohlenstofffilm eines Kupfer-TEM-Gitter aufgebracht.

4.2.6 Elementaranalyse

Die Elementarzusammensetzung der präparierten Proben wurde bestimmt mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) an einem Atomabsorptionsspektrometer der Firma Thermo Fisher Scientific (Cambridge, UK) und mittels CHN-Analyse an einem Euro EA Elementaranalysator der Firma Euro Vector (Redavalle, Italien). Ersteres wurde angewendet um den

Metallgehalt zu bestimmen, während letzteres für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung genutzt wurde. Sauerstoff wurde bestimmt durch die Differenz zu 100%.

4.2.7 Bandlücke

Die Bandlücken E_g der Photokatalysatoren wurden mittels diffuser Reflexions-Spektroskopie (DRS) mit einem UV-Vis Spectrophotometer Lambda 650 der Firma Perkin-Elmer (Waltham, USA) aufgenommen. Die Hintergrundreflektion wurde mittels Referenz zuvor gemessen und herausgerechnet. Die Daten wurden gemäß Kubelka-Munk Funktion berechnet mit $F(R_\infty)$ als $F(R_\infty) = (1-R_\infty)^2/2R_\infty$, wobei R_∞ die diffuse Reflektion der Probe ist. Die Berechnung der Bandgap wurde mittels Tauc-plot^[52] über die Formel $(F(R)h\nu)^x$ durchgeführt, wobei $x = 2$ für direkte Bandlücken und $x = 1/2$ für indirekte Bandlücken angenommen wurde.

4.2.8 Zeta-Potential

Der isoelektrische Punkt (IEP) wurde in einem Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern Instruments Ltd.(Malvern, UK) bestimmt. Dazu wurde eine Dispersion der Probe in Wasser mit einer Konzentration von 10 g/L hergestellt und bei pH Werten zwischen 3 und 8 das Zeta-Potential gemessen.

Das Zeta-Potential wird gemessen, indem ein geladener Partikel durch ein angelegtes elektrisches Feld bewegt wird. In Suspension sind auf der Oberfläche eines geladenen Partikel Ionen des Suspensionsmediums zu finden, welche entweder direkt am Partikel fest in einer Helmholtz-Doppelschicht fest gebunden sind oder weiter entfernt in einer diffusen Schicht auftreten. Aus dieser ungeordneten Schicht können Ionen abgeschert werden, wenn sich der Partikel bewegt, wodurch der Partikel ein Potential bekommt. Dieses Potential nennt man Zeta-Potential. Wenn nun das Zeta-Potential bei verschiedenen pH-Werten aufgenommen wird, kann man den Punkt bestimmt, an dem das Potential weder positiv noch negativ ist. Dieser pH-Wert wird dann als isoelektrischer Punkt bezeichnet.

5 Aufbau und Charakterisierung des Reaktors

5.1 Reaktoren für die Wasserspaltung

Für Messungen der photokatalytischen Aktivitäten von partikulären Proben gibt es verschiedene Methoden. Generell haben alle Messaufbauten gemein, dass sie ein Reaktionsgefäß mit Wasser und dem heterogenen Katalysator befüllen und unter Rühren mit Licht bestrahlen. Dabei hat fast jede Forschungsgruppe ihr eigenes Setup. In Abbildung 5.1 sind verschiedene Anlagen aufgeführt, die mit unterschiedlichen Lampen (Quecksilberdampflampe (UV), Xenonlampe (125 - 300 W) oder Sonnensimulator) ausgestattet sind. Dabei wird das Licht häufig von außen auf den Reaktor eingestrahlt, in seltenen Fällen aber auch von innen heraus mittels Eintauchlampe bestrahlt (Siehe Abb. 5.1 d)). Unterschiedlich sind auch die Methoden der Messtechnik. Manche Anlagen sind mit Massenspektrometer ausgestattet, andere wiederum mit Gaschromatographen.

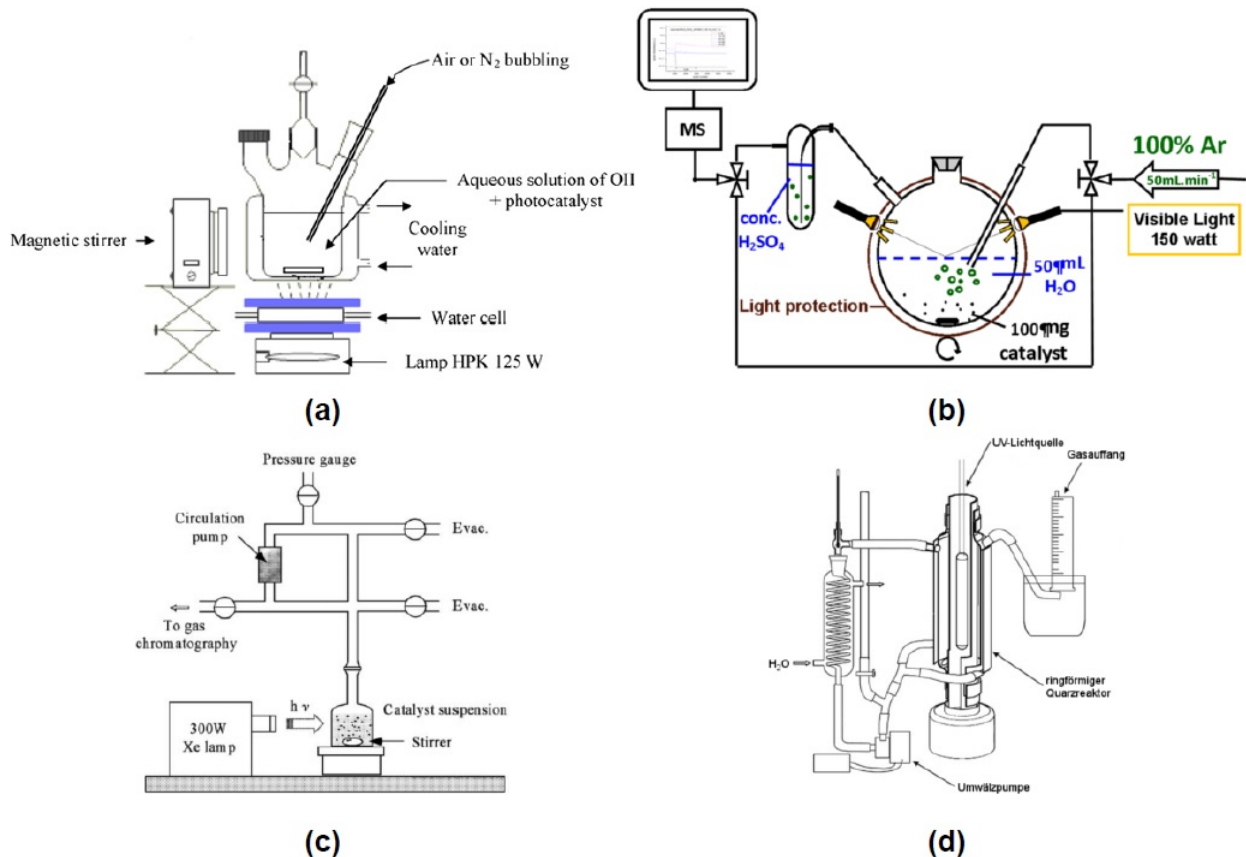


Abbildung 5.1: Vergleich verschiedener Anlagen für die photokatalytische Wasserspaltung:

- (a) Aufbau mit Beleuchtung von unten.^[53]
- (b) Punktuelle Belichtung des Reaktors durch optische Leiter.^[54]
- (c) Aufbau mit seitlicher Beleuchtung.^[55]
- (d) Ringförmiger Quarzreaktor mit Tauchlampe.^[56]

Allgemein bleibt festzustellen, dass es keinen allgemeinen Aufbau für Reaktoren dieser Art gibt. Jedes System besitzt unterschiedliche, spezifische Eigenschaften (Lichtintensität und -Wellenlänge, Menge an Wasser und Katalysator, Trägergas, Kühlung). Deswegen lassen sich nur schwer Vergleiche zwischen unterschiedlichen Aufbauten ziehen. Absolute Werte der Sauerstoffentwicklung bei der photokatalytischen Wasserspaltung sind vermutlich abweichend, wenn man den gleichen Katalysator in unterschiedlichen Messapparaturen misst. Trotzdem können Tendenzen und Vergleiche innerhalb einer Messreihe erkannt werden, wenn man nur ein Mess-System benutzt.

5.2 Aufbau

Für unser Labor wurde ein spezieller Aufbau angefertigt.

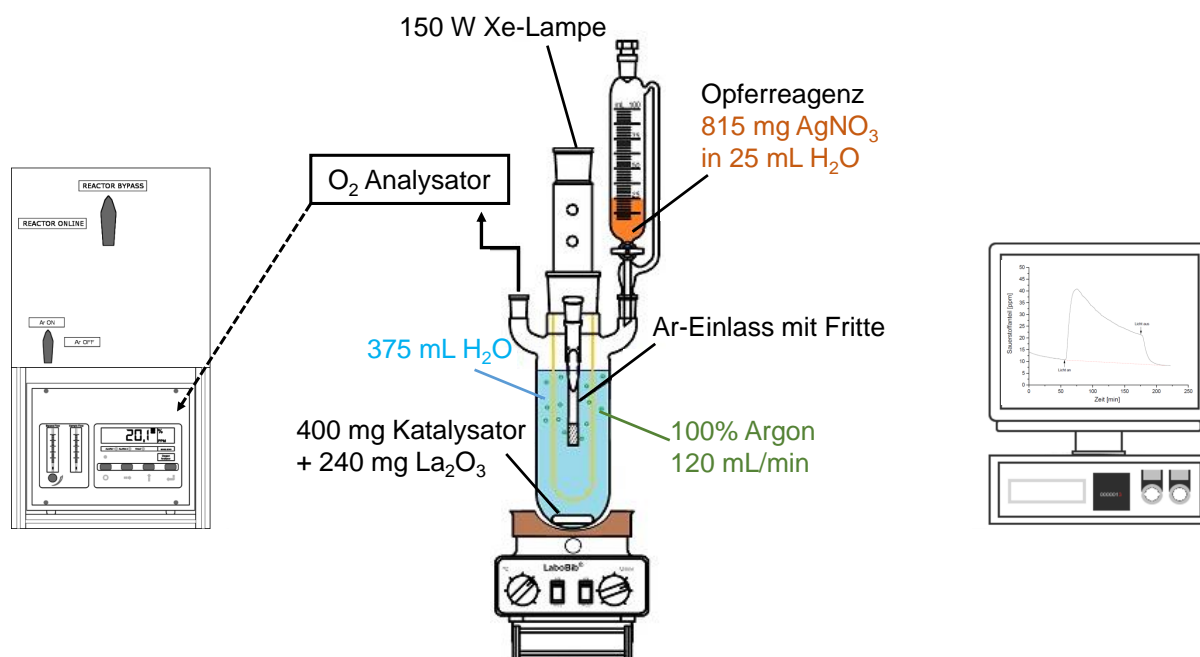


Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau für photokatalytische Experimente. Links ist der Sauerstoffanalysator abgebildet und rechts der Monitor, der den Sauerstoffgehalt im System anzeigt.

Der verwendete Reaktor hat ein Füllvolumen von 400 mL und ist mit einem Gaseinlass ausgestattet, der es erlaubt, die eingefüllte Flüssigkeit mit feinen Gasbläschen zu durchspülen (vgl. Abbildung 5.3).

Über eine Glasolive wird Argon über eine Glasfritte in das innere des Reaktors eingeleitet. Der Volumenstrom wird über einen Massendurchflussregler Typ 8711 der Firma Bürkert (Ingelfingen, Deutschland) gesteuert. Die Durchmischung des Reaktionsvolumens erfolgt über einen Magnetrührstab mit zugehörigem Magnetrührer. Die Tauchlampe, eine 150 W Xe-Lampe der Firma Peschl Ultraviolet GmbH (Mainz, Deutschland), wird von einem Filter umgeben, welcher Strahlung mit Wellenlängen kleiner als 340 nm vollständig absorbiert. So wird erreicht, dass der Spektralbereich der Lampe, den Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts abdeckt und Wellenlängen aus dem UV-Bereich mit höheren Energien ausgeschlossen werden können (vgl. Abbildung 5.4).

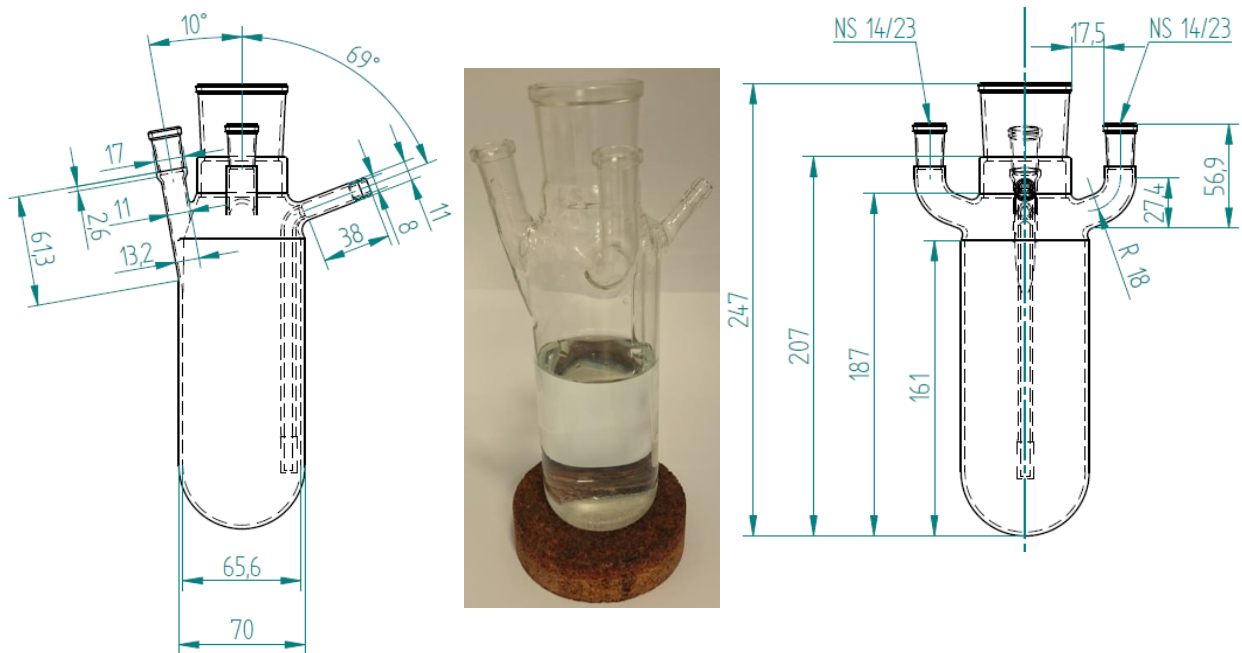


Abbildung 5.3: Abbild des angefertigten Reaktor. Die Größenangaben sind in Millimeter.

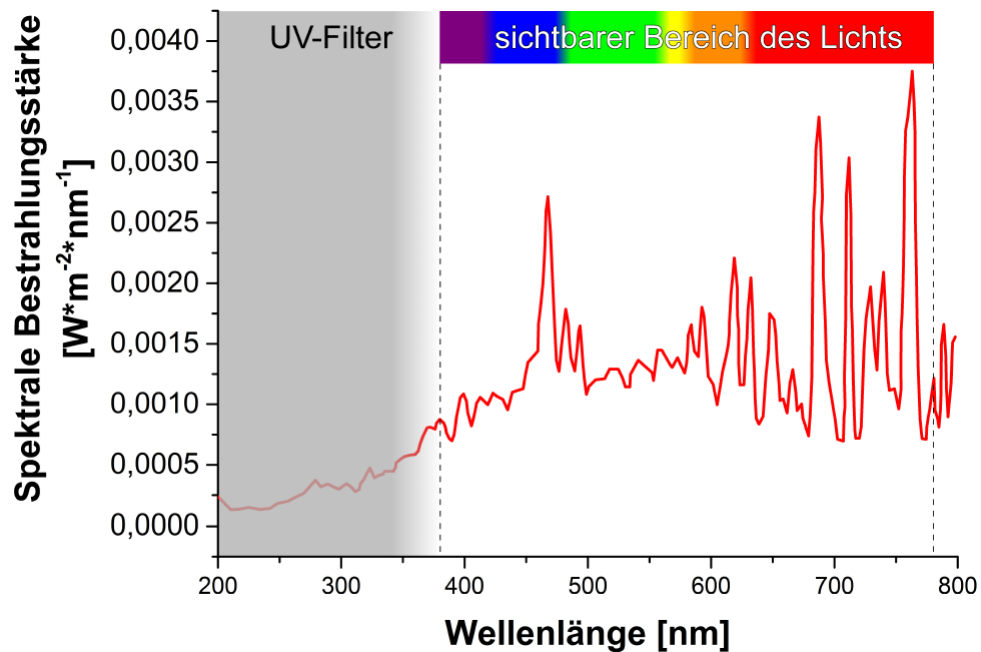


Abbildung 5.4: Spektrum der 150 W Xe-Lampe. Der eingebaute UV-Filter absorbiert Licht mit Wellenlängen >340 nm vollständig.

Über den Durchlaufkühler und das Überdruckventil gelangt der Gasstrom zum Sauerstoffanalysator (Systech Illinois Instruments® EC900). Sowohl die Datenaufnahme, als auch die Volumenstromregelung erfolgt über einen Computer. Die Abbildung 5.5 zeigt das Fließschema des gesamten Aufbaus.

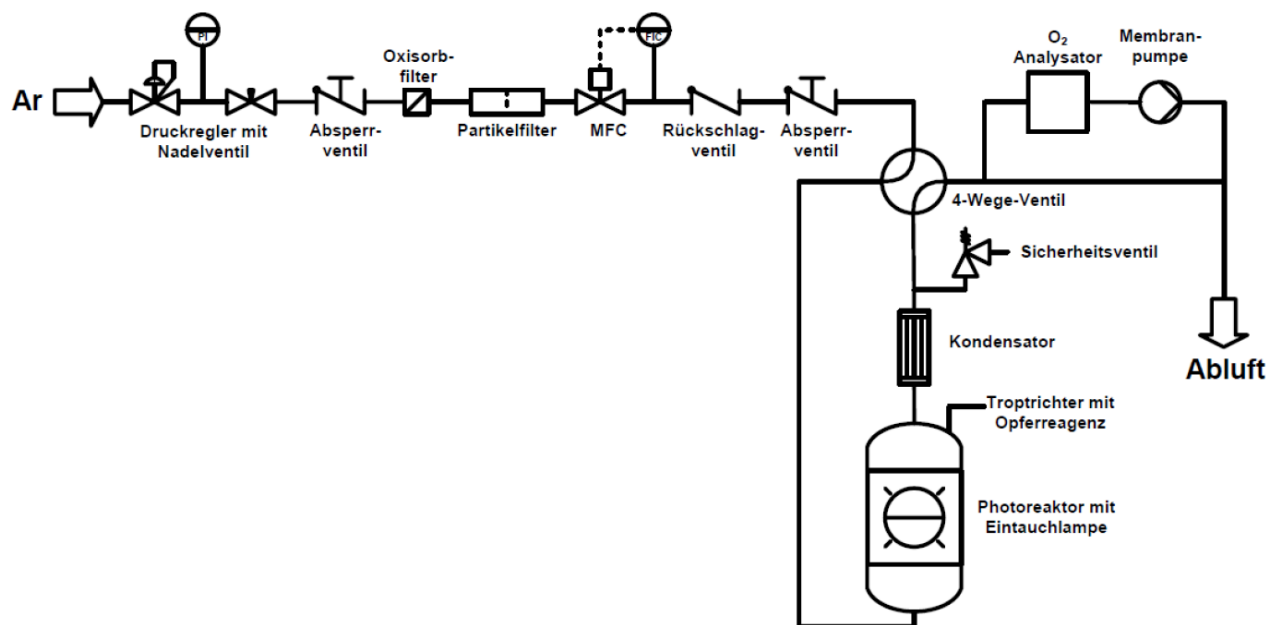
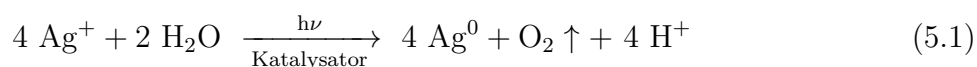


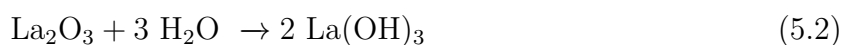
Abbildung 5.5: Fließschema des gesamten Aufbaus.

5.3 Versuchsdurchführung

Eine ideale Messung hat folgenden Ablauf: Zunächst werden 400 mg Probe in 375 mL Wasser in das Reaktionsgefäß vorgelegt und rührend mit Argon, mit einer Flussrate von 120 mL/min, gespült. Hinzu werden 240 mg Lanthanoxid gegeben. In einem abgedunkelten Labor wird dann die Suspension mit einer Lösung aus 0,815 g (4,8 mmol) Silbernitrat (Ag^+NO_3), gelöst in 25 mL deionisiertem Wasser, durch das Aufdrehen des Tropftrichters, versetzt. Durch das Anschalten der Lampe beginnt eine Reaktion (vgl. Reaktionsgleichung 5.1), welche Sauerstoff frei setzt, welcher durch den stetigen Argonfluss in einen elektrochemischen Sauerstoffanalysator EC900 der Firma Systech Illinois Instruments (Illinois, USA) überführt wird. Dieser Analysator kann Sauerstoff im Bereich 0,1 ppm bis 100% detektieren.



Aus Gleichung 5.1 ist ersichtlich, dass auf der Produktseite H^+ -Kationen frei werden, welche zu einer Verringerung des pH-Wertes führen. Um einen konstanten pH-Wert zu gewährleisten wird Lanthan^{III}-oxid als pH-Puffer eingesetzt, welches bei Raumtemperatur langsam mit Wasser zu Lanthanhydroxid ($\text{La}(\text{OH})_3$) umgesetzt wird.^[57]



Das schwerlösliche $\text{La}(\text{OH})_3$ ($K_L = 2 \times 10^{-22} \text{ mol}^4 \cdot \text{L}^{-4}$) steht mit wässrigen Systemen im Gleichgewicht. Über das Protolysegleichgewicht des Wassers, lässt sich zeigen, dass Lanthanhydroxid in der Lage ist einem abfallenden pH-Wert entgegen zu wirken.

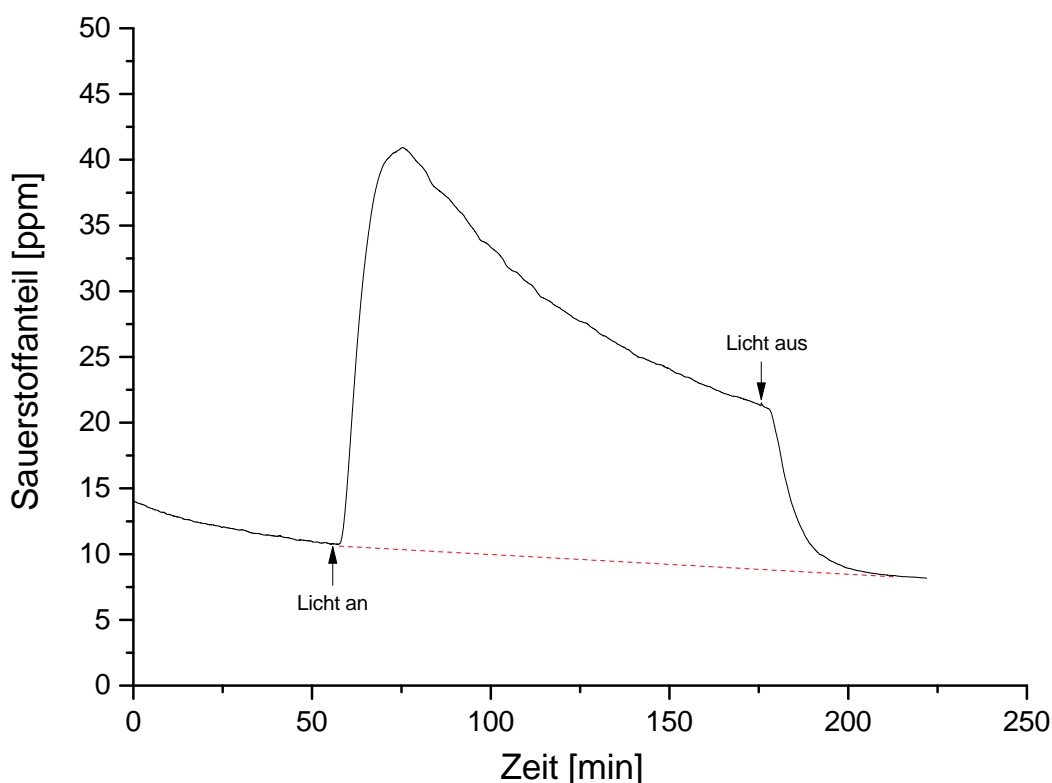


Abbildung 5.6: Messkurve einer photokatalytischen Reaktion.

Eine typische Messkurve ist in Abbildung 5.6 zu sehen. Die Lampe wird für 120 min eingeschaltet und der entstandene Sauerstoff in ppm (engl.: parts per million, zu Deutsch: Millionstel) gemessen. Dabei wird für die Berechnung eine Basislinie subtrahiert. Die Abnahme der Sauerstoffentwicklung mit der Zeit lässt sich dadurch erklären, dass sich reduziertes Silber auf dem Katalysator abscheidet und dieser somit inaktiv wird. Es wird für die Auswertung deshalb nicht nur die Gesamtmenge an entstandenem Sauerstoff nach zwei Stunden gemessen, sondern auch die Initialrate, welche aus dem Integral hervorgeht.

5.3.1 Berechnung des Sauerstoffanteil

Für die Berechnung des Sauerstoffanteil muss eine Umrechnung erfolgen, da der verwendete Sauerstoffanalysator auf Stickstoff und nicht auf Argon als Trägergas kalibriert ist.

$$\text{Korrekturfaktor} = \frac{1}{\sqrt{\frac{M(N_2)}{M(Ar)}}} = \frac{1}{\sqrt{0,7}} \quad (5.5)$$

Das Sauerstoffsignal liegt in Prozent vor und muss mit dem jeweiligen Argon-Volumenstrom verrechnet werden, um die Sauerstoffentwicklungsrate in $\mu\text{mol}/\text{min}$ zu erhalten. Hierzu werden die Eichkonstanten des Massendurchflussreglers und das universelle Gasgesetz in nachfolgender Form verwendet:

Referenzwerte des Massendurchflussreglers:

Temperatur $T_0 = 0 \text{ }^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$

Druck $p_0 = 1013 \text{ hPa}$

Universelles Gasgesetz:

$$pV = nRT \xrightarrow{1/t} p\dot{V} = \dot{n}RT$$

p : Druck [Pa]

V : Volumen [m^3]

n : Stoffmenge [mol]

R : universelle Gaskonstante [$\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$]

T : Temperatur [K]

t : Zeit [s]

\dot{V} : Volumenstrom [m^3/s]

\dot{n} : Stoffmengenstrom [mol/s]

Durch Umstellung auf den Stoffmengenstrom, wird folgender Ausdruck für den Gesamtstoffmengenstrom erhalten:

$$\dot{n} = \frac{p}{RT} \dot{V} \Rightarrow \dot{n}_{\text{Gesamt}} = \frac{p}{RT} \dot{V}_{\text{Gesamt}} \quad (5.6)$$

Der Gesamtvolumenstrom kann auf den Argonvolumenstrom angenähert werden, weil sich durch den entstehenden Sauerstoff das Volumen nur auf einem Tausendstel cm^3 ändert. Es gilt also:

$$\dot{V}_{\text{Gesamt}} = \dot{V}_{\text{Argon}} + \dot{V}_{\text{Sauerstoff}} = \dot{V}_{\text{Argon}} \quad (5.7)$$

Mit den Referenzwerten des Massendurchflussreglers erhält man folgenden Ausdruck für \dot{n}_{Gesamt} :

$$\dot{n}_{Gesamt} = \frac{p_0}{RT_0} \dot{V}_{Argon} \quad (5.8)$$

Der Sauerstoffstoffmengenstrom ergibt sich über den prozentualen Sauerstoffanteil und dem in Formel 5.5 eingefügten Korrekturfaktor:

$$\dot{n}_{Sauerstoff} = \frac{1}{\sqrt{\frac{M(Stickstoff)}{M(Argon)}}} \frac{p_0}{RT_0} \dot{V}_{Argon} \varphi(t) \quad (5.9)$$

$\varphi(t)$ ist der prozentuale Sauerstoffanteil im Argonstrom zum Zeitpunkt t .

Setzt man nun die Werte ein, ergeben sich folgende Gleichungen:

$$\dot{n}_{Sauerstoff} = \frac{1}{\sqrt{\frac{28,01 \frac{g}{mol}}{39,95 \frac{g}{mol}}}} \frac{101.300 \text{ Pa}}{8,314 \frac{J}{molK} \cdot 273,15 \text{ K}} \dot{V}_{Argon} \varphi(t) \quad (5.10)$$

$$\dot{n}_{Sauerstoff} = \frac{1}{\sqrt{0,7011}} \frac{101.300 \frac{N}{m^2} mol}{2269,8765 \text{ N} \cdot m} \dot{V}_{Argon} \varphi(t) \quad (5.11)$$

$$\dot{n}_{Sauerstoff} = 53,2988 \frac{mol}{m^3} \dot{V}_{Argon} \varphi(t) = 0,0000533 \frac{\mu mol}{cm^3} \dot{V}_{Argon} \varphi(t) \quad (5.12)$$

Mit dieser Gleichung lässt sich also ausrechnen, wie groß der Sauerstoffanteil tatsächlich ist, wenn Messungen an der Anlage durchgeführt werden, bei denen ursprünglich nur der prozentuale Anteil von Sauerstoff im Argonstrom bekannt ist.

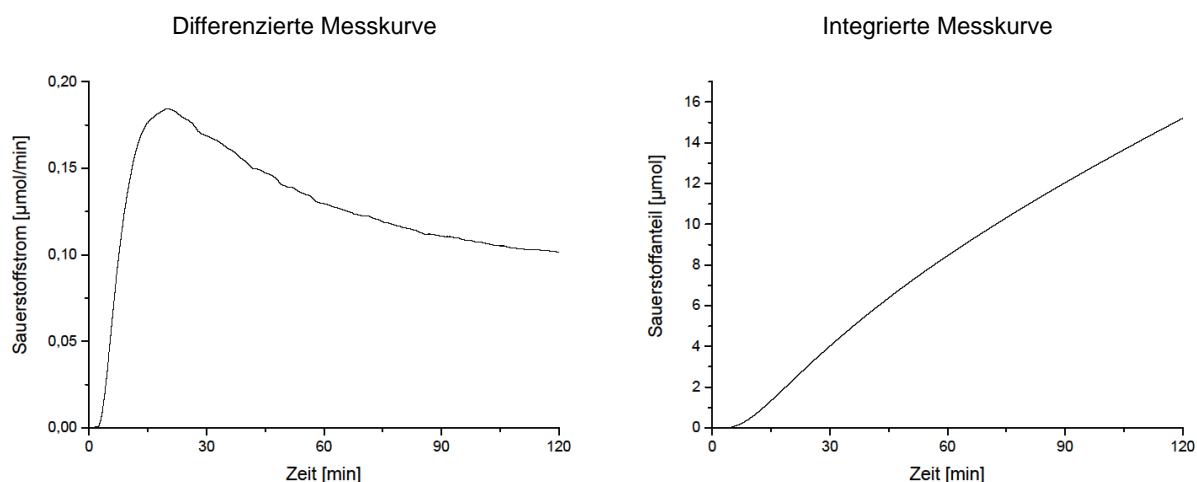


Abbildung 5.7: Beispiel einer differenzierten und integrierten Messkurve.

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse der katalytischen Messungen mit den integrierten Messkurven dargestellt, sowie mit der Angabe der Initialrate. Die Initialrate errechnet sich über das Maximum der differenzierten Messkurve bzw. der maximalen Steigung der integrierten Messkurve.

5.4 Charakterisierung des Reaktor

Für reproduzierbare und möglichst optimale Messergebnisse musste der neu entwickelte Reaktor charakterisiert werden. Dazu wurde die Sauerstoffentwicklung mit Wolframoxid als Katalysator gemessen. Es musste festgestellt werden, unter welchen Reaktionsparametern die optimalen Resultate erzielt werden. Dies beinhaltete nicht nur die richtige Menge an Opferreagenz (Silbernitrat), Katalysator und Wasser, sondern auch die optimale Argon-Fließgeschwindigkeit und Rührgeschwindigkeit. Ziel war es, optimale Messbedingungen zu finden, bei denen möglichst große Aktivität bei möglichst sparsamen Einsatz von Reagenzien reproduzierbar gemessen werden konnte.

Silbernitratkonzentration

Um den Einfluss der Silbernitratkonzentration auf die Sauerstoffentwicklung und die Initialrate zu untersuchen, wurden drei Messungen mit Konzentrationen von 1, 12 und 50 mmol/L durchgeführt. Bei diesen Messungen betrug die Katalysatormassenkonzentration 3,33 g/L, bei einem Reaktorfüllvolumen von 300 mL (entspricht 1 g WO_3). Die Lanthanoxid-Einwaage betrug 180 mg (0,55 mmol; entspricht 1,84 mmol/L) und der Argonvolumenstrom betrug 50 mL/min, bei einer Rührgeschwindigkeit von 875 rpm.

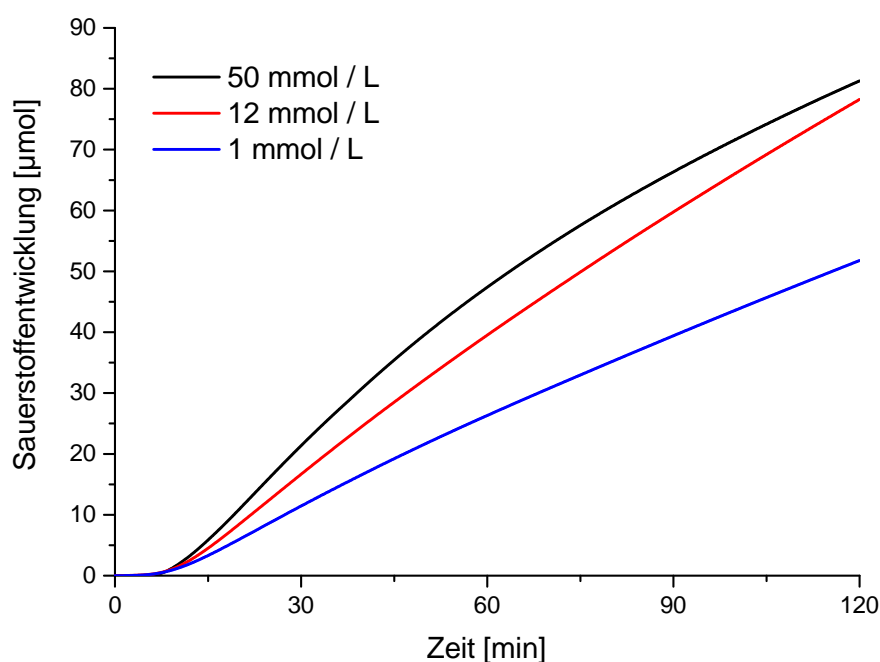


Abbildung 5.8: Sauerstoffentwicklung in Abhängigkeit von der verwendeten Silbernitratkonzentrationen.

Aufgrund der nur kleinen Steigerung der Sauerstoffentwicklung zwischen 12 mmol/L und 50 mmol/L wurde für künftige Versuche eine Konzentration von 12 mmol/L gewählt.

Argonvolumenstrom

Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Systems vom Argonvolumenstrom wurden 1 g WO_3 bei einem Füllvolumen von 300 mL verwendet.

Es ist zu erkennen, dass mit steigendem Volumenstrom die Initialrate ansteigt. In dieser

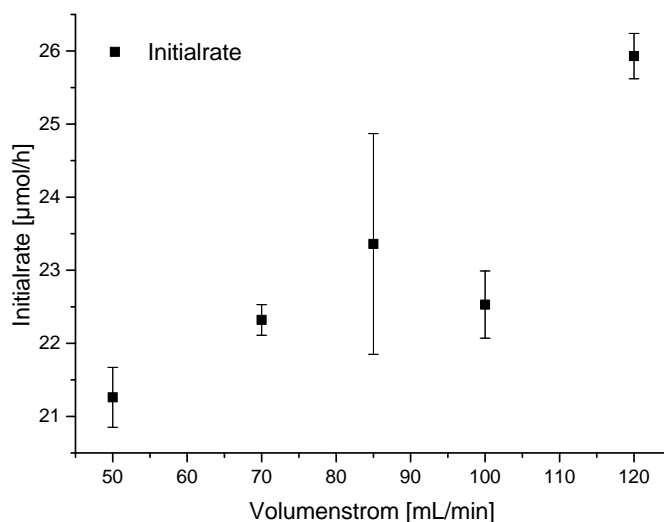


Abbildung 5.9: Initialraten in Abhängigkeit vom Argonvolumenstrom.

Versuchreihe war das Gaseinleitungsrohr des Reaktors noch 11,4 cm lang und sorgte dafür, dass das eingeleitete Argon bis ganz nach unten in den Reaktor geleitet wurde. Dies führte allerdings dazu, dass sich größere Gasblasen direkt unter der Tauchlampe angesammelt haben, die bei Gasströmen von 85 mL/min bzw. 100 mL/min zu größeren Abweichungen bei der Initialrate geführt haben. Nach der Charakterisierung des Reaktors wurde das Rohr auf 5 cm verkürzt und das Problem trat nicht mehr auf. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde für die weiteren Versuche ein Argonvolumenstrom von 120 mL/min angewendet.

Füllvolumen

Bei der Bestimmung der optimalen Menge an Wasser wurde die Sauerstoffentwicklung von 3,33 g/L WO_3 in 200, 300 und 400 mL Wasser gemessen. Es wurde eine Konzentration des Opferreagenz Silbernitrat von 12 mmol/L und des Lanthanoxids von 1,84 mmol/L verwendet. Bei den Messungen betrug die Rührgeschwindigkeit 875 rpm und der Argonvolumenstrom 120 mL/min.

Aufgrund der deutlichen Steigerung des gemessenen Sauerstoffs wurde für künftige Versuche ein Füllvolumen von 400 mL gewählt.

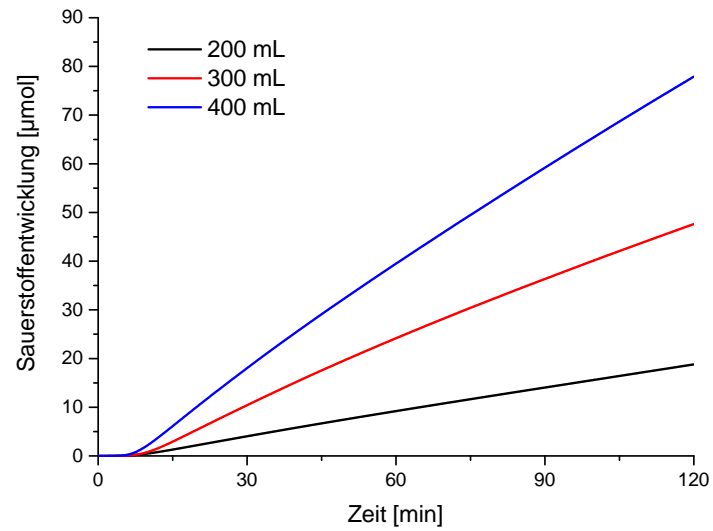


Abbildung 5.10: Sauerstoffentwicklung in Abhängigkeit vom verwendeten Füllvolumen.

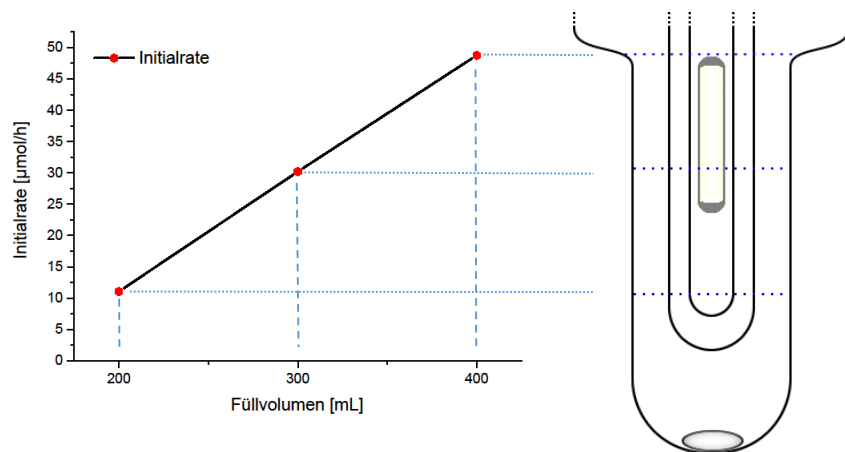


Abbildung 5.11: Initialraten in Abhängigkeit vom verwendeten Füllvolumen.

Katalysatorkonzentration

Für die Bestimmung der optimalen Menge an Katalysator wurden acht verschiedene Konzentrationen bei ansonsten konstanten Bedingungen vermessen. Bei einem Argonvolumenstrom von 120 mL/min, einer Silbernitratkonzentration von 12 mmol/L und einem Füllvolumen von 400 mL wurden Konzentrationen von WO_3 von 0,1 g/L bis 3,33 g/L eingesetzt.

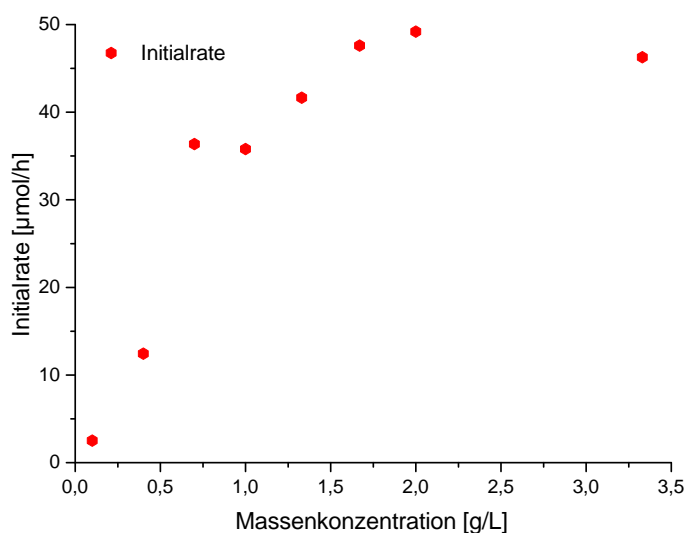


Abbildung 5.12: Initialraten in Abhängigkeit vom der verwendeten Katalysatorkonzentration.

Aufgrund dieser Messwerte wurde für künftige Versuche eine Katalysatorkonzentration von 1 g/L verwendet. Dieser Wert gewährleistet ausreichend hohe Initialraten bei möglichst wenig Verbrauch an Katalysator. Die gemessenen Tendenzen spiegeln eindeutig den theoretisch zu erwarteten Verlauf wieder. Typischerweise findet bei der heterogenen Photokatalyse mit steigender Katalysatorkonzentration eine Sättigung statt. Allgemein hängt die Geschwindigkeit von Photoreaktionen von der Intensität des absorbierten Lichtes ab. Mit steigender Massenkonzentration kommt es zum linearen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit (Abb. 5.13 Bereich A-B). Die zunehmende Katalysatorverfügbarkeit im System führt zu einer gesteigerten Zahl an Ladungstrennungen und so einer linearen Geschwindigkeitserhöhung. An einem Punkt ist die Anzahl an Katalysatorpartikeln allerdings so groß, dass die Reaktionsgeschwindigkeit konstant bleibt, weil die Partikel sich gegenseitig vom Licht abschirmen (Bereich B-C). Die Geschwindigkeit kann sogar wieder sinken, wenn zu viel Katalysator im System vorhanden ist (Bereich B-D).^[58]

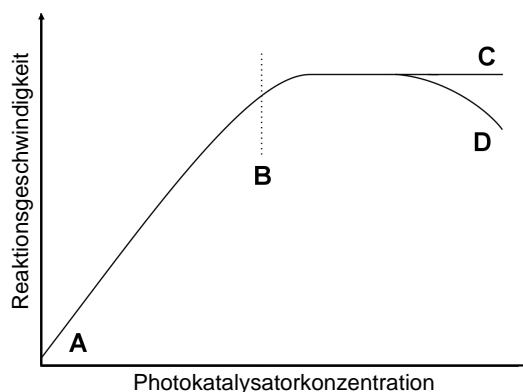


Abbildung 5.13: Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Massenkonzentration des Photokatalysators im theoretischen Verlauf.^[58]

Rührgeschwindigkeit

Zuletzt wurde der Einfluss der Rührgeschwindigkeit überprüft. Bei einem Füllvolumen von 400 mL, einem Argonvolumenstrom von 120 mL/min, einer Silbernitratkonzentration von 12 mmol/L und einer Katalysatorkonzentration von 1 g/L wurden Rührgeschwindigkeiten von 100 bis 900 rpm gemessen.

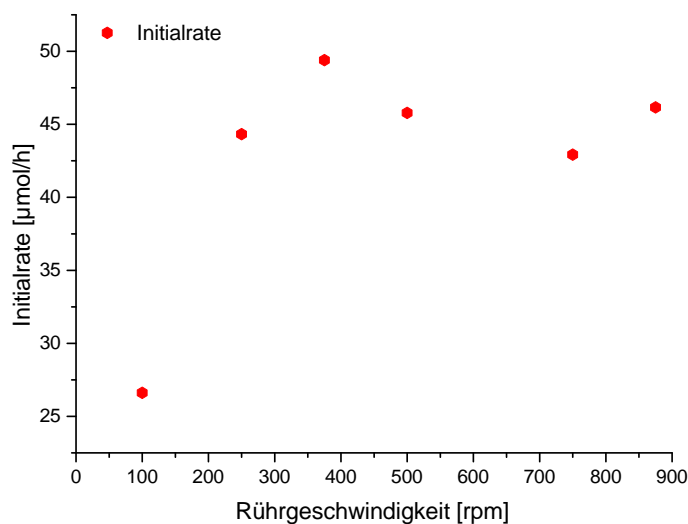


Abbildung 5.14: Initialraten in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde eine Rührgeschwindigkeit von 500 rpm für künftige Experimente festgelegt. Es ist zu erkennen, dass bei Rührgeschwindigkeiten ab 250 rpm sich

die Initialrate nur noch gering verändert. Deswegen ist es unerheblich bei welcher Geschwindigkeit man künftige Experimente durchführt, solange diese Geschwindigkeit aufgrund der Vergleichbarkeit immer konstant gehalten wird und oberhalb von 250 rpm liegt.

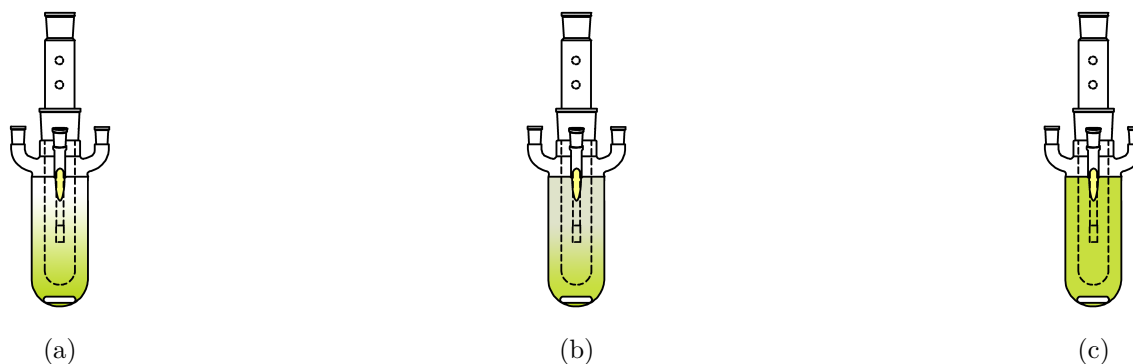


Abbildung 5.15: Darstellung des Massenkonzentrations-Gradienten bei (a) niedrigen, (b) mittleren (c) hohen Rührgeschwindigkeiten.^[59]

Zusammenfassung

Durch die sorgfältige Charakterisierung des Photoreaktors durch die Messungen der photokatalytischen Aktivität von Wolframoxid konnte ein Auswahl von Parametern erstellt werden, bei denen optimale Messungen durchführbar sind.

Tabelle 5.1: Auflistung der Parameter für eine bestmögliche Versuchsdurchführung.

Silbernitratkonzentration	12	mmol
Katalysatorkonzentration	1	g/L
Argonvolumenstrom	120	mL/min
Füllvolumen	400	mL
Rührgeschwindigkeit	500	rpm

5.5 Katalytische Messmethoden

5.5.1 Redoxchemischer Test

Redoxchemische Untersuchungen wurden in einem 100 mL Zweihalskolben ohne Licht durchgeführt. Dazu wurden 100 mg Probe in 45 mL Wasser vorgelegt und rührend mit Argon mit einer Flussrate von 50 mL/min über eine Gaseinleitung gespült. Die Suspension wird dann mit 6,854 g (12,5 mmol) Cer-ammoniumnitrat $((\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6, \text{CAN})$, gelöst in 5 mL deionisiertem Wasser, durch das Aufdrehen des Tropftrichters, versetzt. Die eintretende Reaktion (vgl. Reaktionsgleichung 5.13) setzt Sauerstoff frei, welcher durch den stetigen Argonfluss in den elektrochemischen Sauerstoffanalysator überführt wird. Dieser Analysator kann Sauerstoff im Bereich 0,1 ppm bis 100% detektieren.

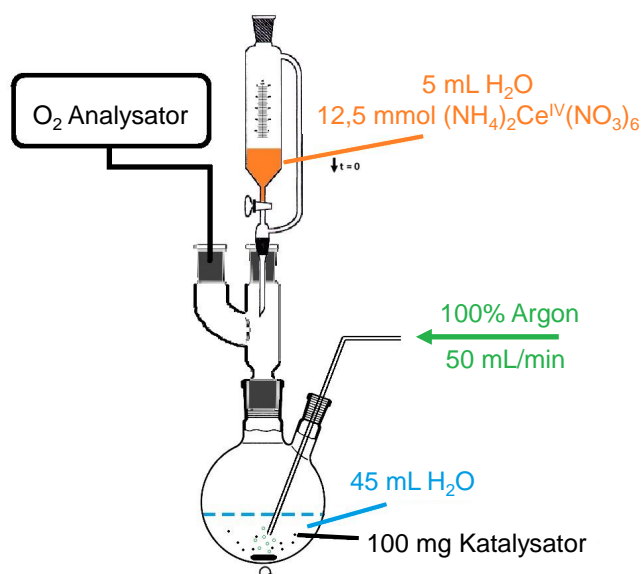
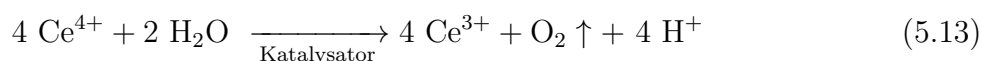


Abbildung 5.16: Schematische Skizze des elektrochemischen Testreaktors.

6 Ergebnisse

6.1 Solvothermale Synthese von BiVO_4

Die Synthese von BiVO_4 wurde zunächst nach Vorbild von Wang et al.^[60] durchgeführt. Diese Route beinhaltet eine Fällung von in starker Säure gelösten Bi^{3+} und $(\text{VO}_3)^{-}$ - Ionen unter Einfluss eines dirigierenden Mittels (TiCl_3) mit anschließender solvothermaler Nachbehandlung.

Tabelle 6.1: Verwendete Chemikalien zur Synthese und Charakterisierung.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit [%]
Bismut(III)-nitrat-Pentahydrat $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar GmbH Co. KG	99.9
Ammoniumvanadat NH_4VO_3	Carl Roth GmbH Co. KG	99.9
Salpetersäure (w: $\approx 65\%$) HNO_3	Bernd Kraft GmbH	≈ 65
Ammoniumhydroxid (w: $\approx 25\%$) NH_4OH	VWR International GmbH	≈ 25
Titan(III)chlorid TiCl_3	Sigma Aldrich	$\geq 12\%$
Silbernitrat AgNO_3	VWR International GmbH	99.9
Lanthan(III)-oxid La_2O_3	VWR International GmbH	99.9

Versuchsdurchführung

In 90 mL Salpetersäure (2M) wurden 8,73 g (18 mmol) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und 2,10 g (18 mmol) NH_4VO_3 gelöst. Danach wurden 210 mg einer 15,9 %igen TiCl_3 -Lösung (0,22 mmol) hinzu gegeben. Unter Rühren wurde durch die Zugabe einer konzentrierten Ammoniaklösung ein pH-Wert von 2 eingestellt. Nach 30 Minuten Rühren wurde das Reaktionsgemisch für 24 Stunden bei 200 °C in den Autoklaven gegeben. Das Präzipitat wurde abgesaugt und so lange mit dest. Wasser gewaschen, bis die Leitfähigkeit der von dest. Wasser entsprach. Nach der Trocknung im Trockenschrank wurde das Produkt für 2 Stunden bei 400 °C kalziniert.

Diese Synthese wurde mehrfach wiederholt, wobei jedes mal phasenreines BiVO_4 erhalten wurde. Die BET-Oberfläche der hergestellten Proben wies keine Unterschiede auf und lag bei 1 m^2/g . Jeder Ansatz wurde nach der im Abschnitt 5.3 genannten Methode auf die photokatalytische Aktivität untersucht.

Wie in Abb. 6.1 zu erkennen ist, wies diese Art der Synthese große Abweichungen bei der photokatalytischen Aktivität der Produkte auf. Zwischen 3,6 und 21,9 $\mu\text{mol}/\text{h}$ wurden innerhalb von 11 Synthese-Wiederholungen 11 verschiedene Aktivitäten gemessen. Die Aktivität unterschied sich bis zu Faktor 6.

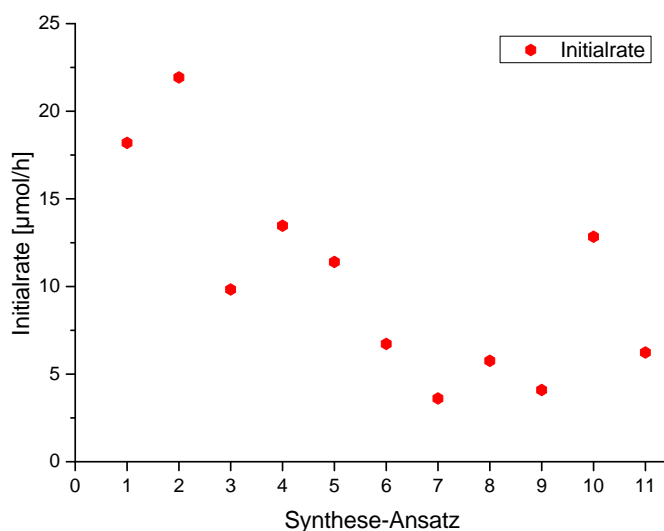


Abbildung 6.1: Die Initialraten der verschiedenen BiVO_4 -Synthesen.

Wang et al.^[60] hielten die Ausbildung möglichst großer (010)-Kristallflächen für den maßgeblichen Faktor für die photokatalytische Aktivität. Durch gezielten Einsatz von Titan^{III}-chlorid als strukturgebendes Reagenz sollte bei der Synthese von Bismutvanadat das Kristallwachstum der (011)- bzw. (110)-Flächen gehemmt werden, wodurch Plättchen mit großen (010)-Flächen auskristallisieren. Ein optimales Verhältnis von Bismut zu Titan wurde mit $\text{Bi/Ti} = 0,012$ festgelegt.

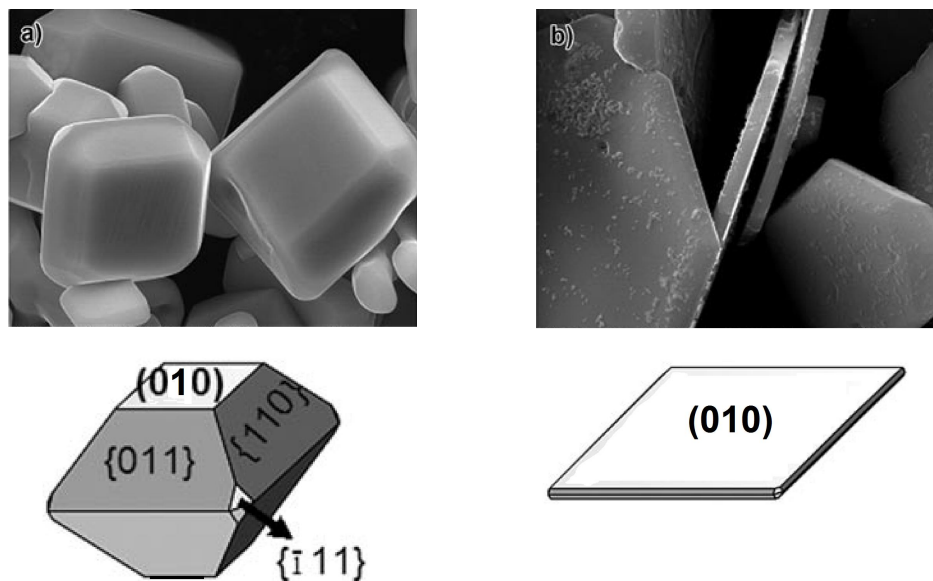


Abbildung 6.2: REM-Bilder und schematische Darstellung von Bismutvanadat- Kristallen (a) ohne und (b) mit Titan^{III}-chlorid nach Wang et al.^[60] Der Index einer spezifizierten Kristallfläche wird mit (hkl) indiziert, während {hkl} eine Gruppe von Kristallflächen mit der gleichen Atomkonfiguration anzeigt.

Um zu erkennen, welche Flächen sich nach der Synthese in welcher Größenordnung ausgeprägt haben, wurden Röntgendiffraktogramme der Proben aufgenommen. Es besteht die Möglichkeit, die Ausprägungen dieser Flächen indirekt aus den Intensitäten der Reflexe aus den Röntgendiffraktogrammen zu entnehmen, da diese zu unterschiedlichen Vorzugsorientierungen im Diffraktogramm führt. Ein Beispiel Diffraktogramm ist in Abb. 6.3 zu sehen. Es zeigt BiVO_4 in der monoklinen Scheelit-Struktur (Referenz: ICSD-Datenbank PDF-Nr.:01-083-1699^[31]) mit charakteristischen Reflexen bei $15,1^\circ$; $18,6^\circ$; $18,9^\circ$; $28,6^\circ$; $28,8^\circ$; $28,9^\circ$ und $30,5^\circ$. Um die Vorzugsorientierung hinsichtlich (010) und (110) nun auszuwerten, wurden die Intensitäten auf den (110)-Reflex normiert. Der (110)-Reflex liegt bei $18,6^\circ$ und der Reflex (040), der die Fläche (010) repräsentiert, liegt bei $30,5^\circ$.

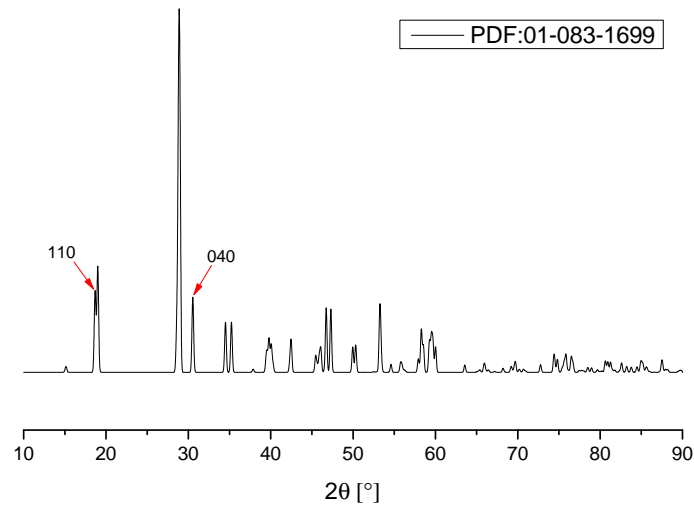


Abbildung 6.3: Röntgendiffraktogramm von BiVO₄ aus der ICSD-Datenbank^[31].

Es wurden von neun unterschiedlichen Proben die (010)/(110)-Verhältnisse bestimmt. Es konnte eine deutliche Abhängigkeit der Initialrate mit diesem Verhältnis erkannt werden. Proben, die eine hohe Aktivität aufwiesen, zeigten ausgeprägtere (010)-Reflexe im Vergleich zu den (110)-Reflexen. Diese Feststellung geht konform mit der von Wang et al. publizierten Abhängigkeit.

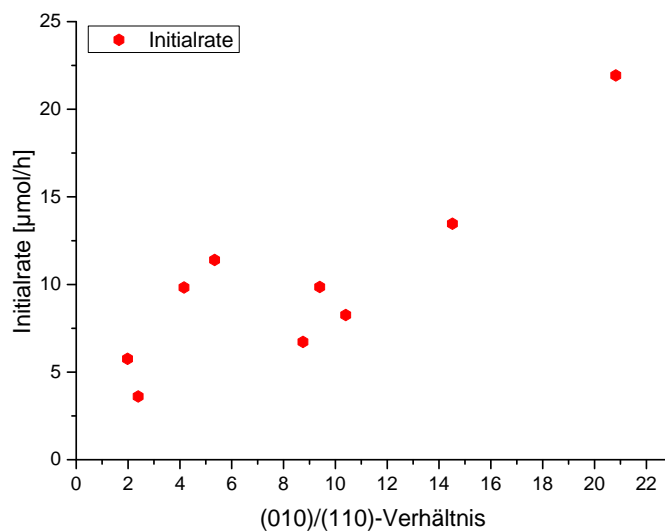


Abbildung 6.4: Initialraten in Abhängigkeit verschiedener (010)/(110)-Verhältnisse.

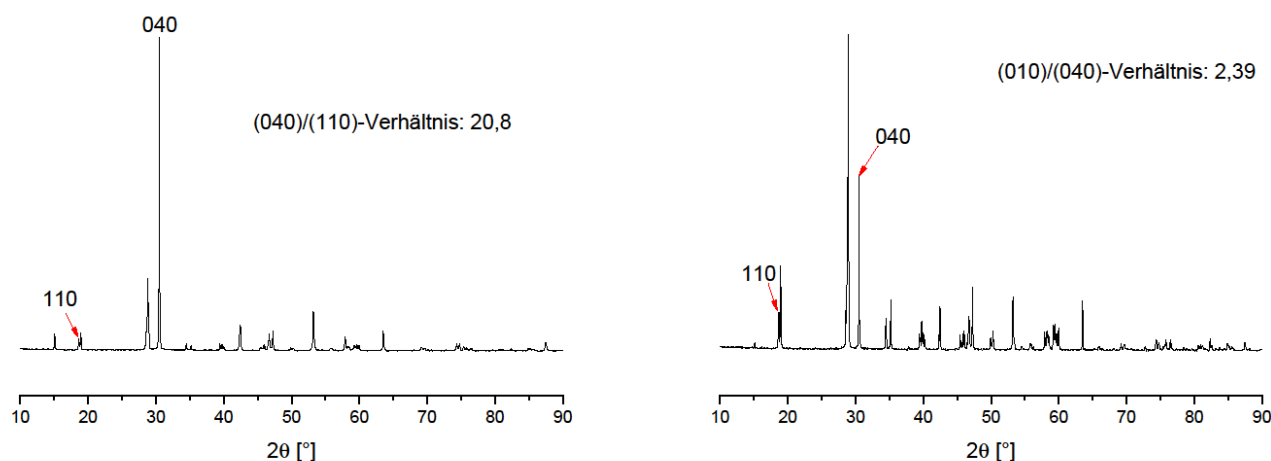


Abbildung 6.5: Röntgendiffraktogramme von BiVO_4 im Vergleich. Rechts die Probe mit der geringsten Aktivität ($3,6 \mu\text{mol/h}$) und links die Probe mit der größten Aktivität ($21,9 \mu\text{mol/h}$).

Wie in Abbildung 6.6 zu sehen ist, lassen sich ausgeprägte (010)-Flächen in den REM-Bildern nur schwer wieder erkennen. In der photokatalytisch aktiveren Probe sind allerdings mehr Plättchen zu sehen, als bei der weniger aktiven Probe, bei der mitunter viele Nadeln zu sehen sind.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Einfluss der Kristallflächen auf die photokatalytische Aktivität enorm ist. Je ausgeprägter die (010)-Flächen der BiVO_4 -Kristalle sind, desto aktiver ist das Material. Dennoch muss man festhalten, dass zumindest mit dieser Synthesemethode die Reproduzierbarkeit der Fällung nicht gegeben war. Scheinbar zufällig bildeten die Kristalle mal größere, mal kleinere (010)-Flächen aus und zeigten damit auch in der Photokatalyse enorme Unterschiede hinsichtlich der Aktivität. Es lässt sich nicht eindeutig aufklären, warum die (010)-Fläche eine besondere Bedeutung für die Aktivität hat, aber es wird angenommen, dass diese Fläche ein multiatomares BiV_4 -Zentrum bereitstellt, welches ein aktives Zentrum für Sauerstoffentwicklung sein könnte. BiV_4 kann Sauerstoffbrücken bilden und mehrere Sauerstoffatome koordinieren, was eine geeignete Struktur für die O_2 -Entwicklung während der photokatalytischen Wasseroxidation darstellen kann.^[60] Generell

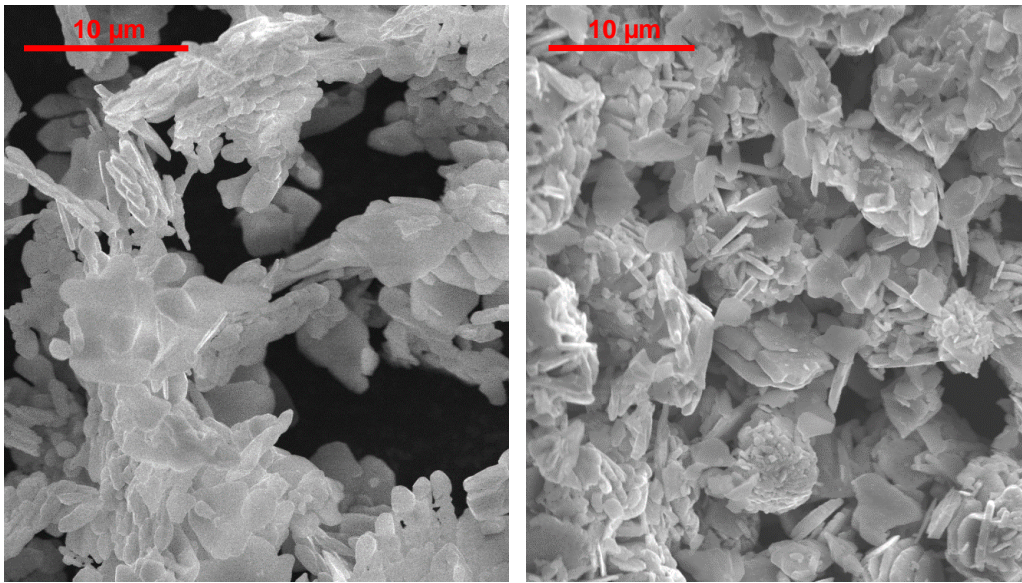


Abbildung 6.6: REM-Bilder von zwei unterschiedlichen BiVO_4 -Proben mit $(010)/(110)$ -Verhältnissen von 20,82 (links) und 1,98 (rechts).

haben Li et al.^[61] gezeigt, dass verschiedene Kristallflächen selektiv Löcher bzw. Elektronen ansammeln, sodass diese Flächen unterschiedlichen Einfluss auf die Halbreaktionen der Wasserspaltung ausüben. Elektronen sind für die Reduktion und Löcher für Oxidation notwendig. DFT-Berechnungen zeigten, dass leichte Verschiebungen der Energielevel zwischen dem Valenz- und Leitungsband zwischen den $\{010\}$ - und $\{110\}$ -Flächen vorhanden sind, sodass ein Elektronentransfer von $\{110\}$ - zu $\{010\}$ -Flächen thermodynamisch plausibel ist, infolgedessen können sich Elektronen und Löcher an verschiedenen Flächen akkumulieren. Man kann also davon ausgehen, dass die Reduktion von Silber vorzugsweise an der Kristallfläche (010) stattfindet. Eine große (010)-Fläche führt dementsprechend zu einer guten Ladungstrennung der Elektronen und Löcher und zu weniger Rekombination und damit zu einer höheren Aktivität.

Wie in Abb. 6.8 zu erkennen ist, ist die Bandlücke bei verschiedenen synthetisierten Ansätzen ungefähr gleich geblieben. Damit ist die Bandlücke für die Unterschiede in der photokatalytischen Aktivität kein Faktor. Es wurden Ansatz 5, 7 und 10 verglichen, da Ansatz 5 und 10 sehr ähnliche Aktivitäten aufzeigten und Ansatz 7 eine geringere Aktivität hatte (vgl. Abb. 6.1).

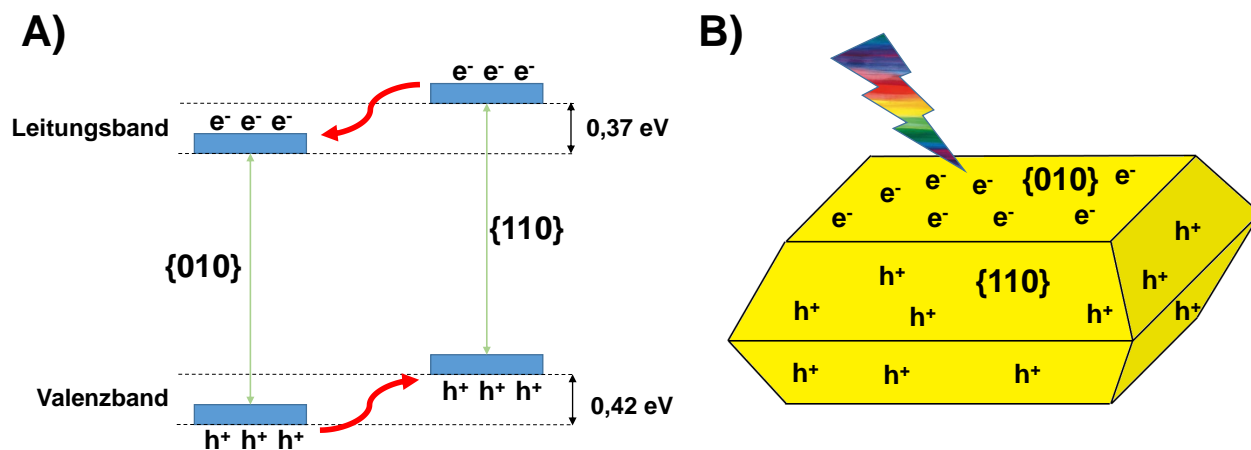


Abbildung 6.7: A) Schematisches Diagramm der verschiedenen Energielevel für die {010}- und {110}-Flächen von BiVO_4 .^[61] B) Schematische Verteilung der Ladungsträger auf die {010}- und {110}-Flächen im BiVO_4 -Kristall.

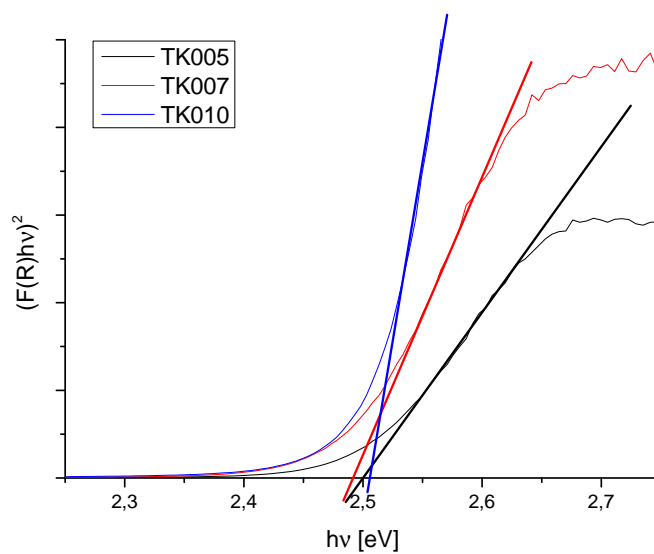


Abbildung 6.8: Bandlücken drei verschiedener solvothermal synthetisierter BiVO_4 Proben. Alle Proben haben eine Bandlücke von ca. 2,5 eV.

6.2 Automatisierte Synthese von BiVO_4

Die Synthese von BiVO_4 wurde zur besseren Reproduzierbarkeit an einem Optimax 1001 durchgeführt. Diese computergesteuerte Synthese beinhaltet eine Fällung von in starker Säure gelösten Bi^{3+} und $(\text{VO}_3)^-$ -Ionen unter ständiger Kontrolle von Temperatur und pH-Wert.



Tabelle 6.2: Verwendete Chemikalien zur Synthese und Charakterisierung.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit [%]
Bismut(III)-nitrat-Pentahydrat $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar GmbH Co. KG	99.9
Ammoniumvanadat NH_4VO_3	Carl Roth GmbH Co. KG	99.9
Salpetersäure (w: $\approx 65\%$) HNO_3	Bernd Kraft GmbH	≈ 65
Ammoniumhydroxid (w: $\approx 25\%$) NH_4OH	VWR International GmbH	≈ 25
Silbernitrat AgNO_3	VWR International GmbH	99.9
Lanthan(III)-oxid La_2O_3	VWR International GmbH	99.9

Versuchsdurchführung

In 400 mL Salpetersäure (1M) wurden 12,0 g (24 mmol) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und 2,896 g (24 mmol) NH_4VO_3 gelöst. In einem 1000 mL Reaktionsgefäß wurden 150 mL HNO_3 (1 M) vorgelegt und auf 70 °C erwärmt. Danach wurde die Ionen-Lösung auf eine Waage gestellt und gleichmäßig 385 g (entspricht 350 mL) über 175 min in das Reaktionsgefäß zugetropft (2 mL/min). Gleichzeitig wurde eine 2 M NH_4OH -Lösung

Dieses Kapitel wurde in Teilen unter Mithilfe von André Borutta im Rahmen seiner Vertiefungsarbeit erstellt.

bereitgestellt, welche automatisch kontinuierlich in genau der richtigen Dosis zugetropft wurde um den pH konstant auf pH=1 (bzw. pH=3 und pH=9) zu halten. Dabei wurde die Reaktion konstant bei 70 °C gehalten. Nach 175 min wurde anschließend noch 30min gerührt und die Fällung beendet. Nach Filtration wurde ein gelbes Präzipitat erhalten, welches solange gewaschen wurde, bis die Leitfähigkeit des Filtrats weitgehend der von dest. Wasser entsprach (pH=1 \approx 5 μ S/cm; pH=3 \approx 60 μ S/cm). Dieses Pulver wurde über Nacht im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet und für weitere Nachbehandlung bereitgestellt.

Diese Synthese wurde mit verschiedenen pH-Werten (pH 1, 3 und 9) durchgeführt. Auf die Zugabe von TiCl_3 wurde verzichtet. Bei pH=1 wurde nach der Fällung phasenreines BiVO_4 erhalten. Hier folgen zunächst nur die Ergebnisse zur Synthese bei pH=1. Danach wird noch auf pH=3 und pH=9 eingegangen.

Wie in Abbildung 6.9 zu sehen ist, konnte der pH-Wert exakt eingehalten werden. Die BET-Oberfläche der hergestellten Proben wies keine Unterschiede im Vergleich zu der in Kapitel 6.1 genannten Methode auf und lag bei 1 m^2/g . Jeder Ansatz wurde nach der im Abschnitt 5.3 genannten Methode auf die photokatalytische Aktivität untersucht.

Die Synthesen bei pH 1 waren gut reproduzierbar. Nach der Synthese wurden plättchenförmige BiVO_4 -Kristalle erhalten, die bis zu 9 μm lange Kanten aufwiesen mit Winkeln um 120° oder 90° (vgl. Abb. 6.10).

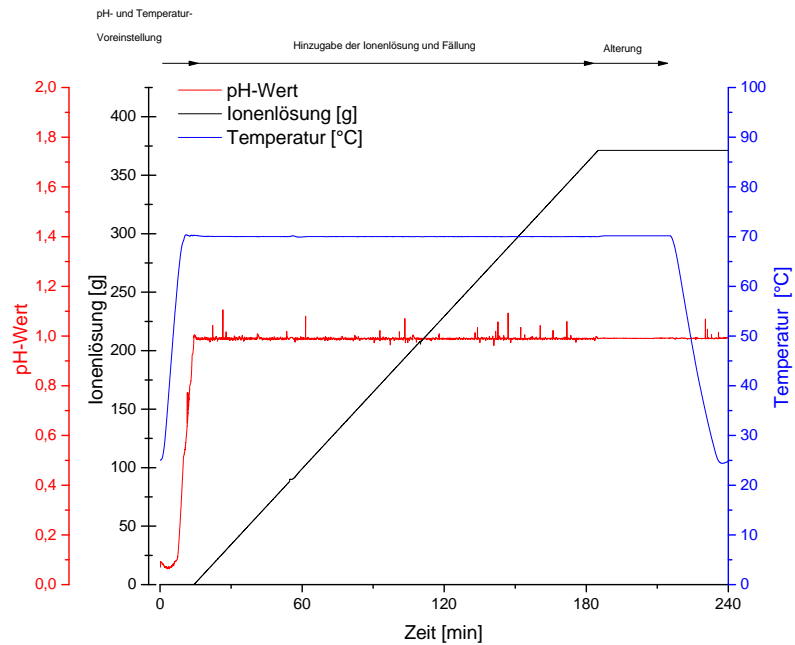


Abbildung 6.9: Syntheseverlauf der Fällung bei pH=1 von BiVO_4 . Nach der pH-Voreinstellung wurden die gelösten Ionen zugetropft. Zuletzt wurde eine halbe Stunde gealtert.

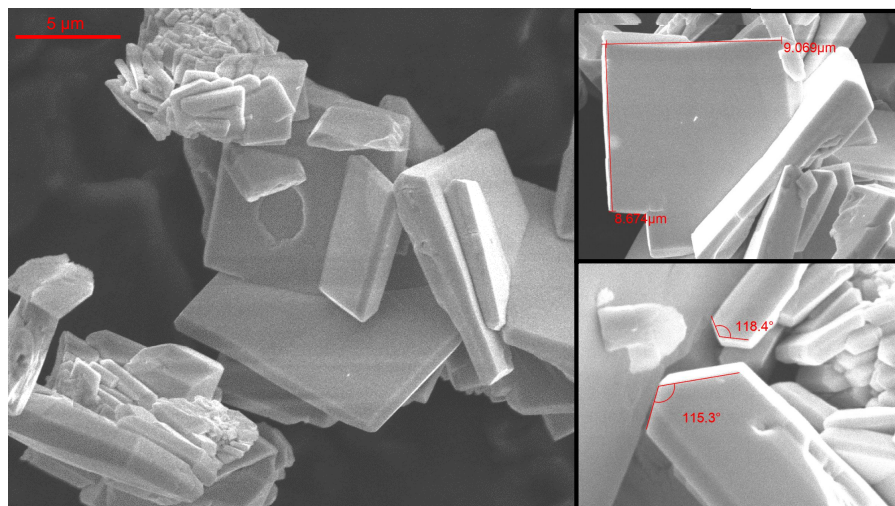


Abbildung 6.10: REM-Bilder von bei pH=1 hergestelltem BiVO_4 .

6.2.1 Thermische Nachbehandlung

Nachbehandlung: Thermisch

Die bei pH 1 gefällte Probe wurde getrocknet und anschließend jeweils 700 mg in einem Keramiktiegel im Muffelofen für drei Stunden bei Temperaturen von 400, 600 oder 800 °C (Aufheizrate: 5 °C/min) kalziniert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die kalzinierten Bismutvanadate gemörsert.

Die thermische Nachbehandlung des bei pH=1 hergestellten BiVO_4 führte zu einer erhöhten Aktivität (vgl. Abb. 6.11). Die Kalzinierung für drei Stunden an Luft bei 600 °C erhöhte die Aktivität um mehr als 400 %, denn die Initialrate war fünfmal größer.

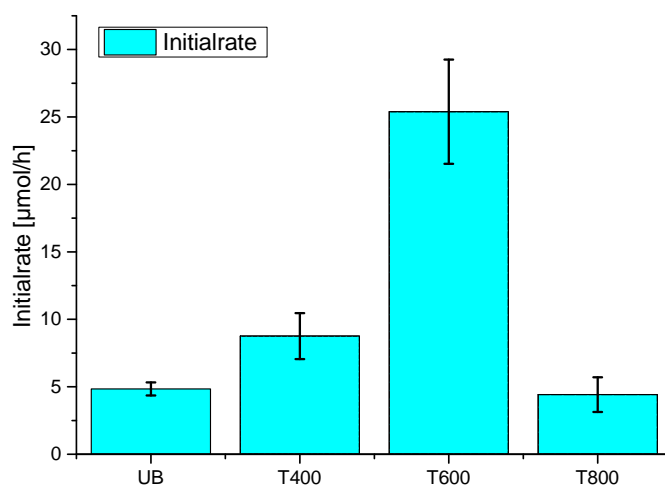


Abbildung 6.11: Mittelwert der Initialraten der Sauerstoffentwicklung in $\mu\text{mol/h}$ von BiVO_4 bei pH=1. Die Fehlerbalken (Standardabweichung) wurden ab einer Anzahl von 2 Messungen hinzugefügt. Es wird die Kalzinierungstemperatur variiert und mit der unbehandelten Probe (UB) verglichen.

Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme der bei pH=1 synthetisierten Proben zeigte nur geringe Veränderungen durch die thermische Behandlung (vgl. Abb. 6.12), die in Kapitel 6.2.3 näher untersucht wurden. Es wurde bei jeder Kalzinierungstemperatur BiVO_4 in monokliner Scheelitstruktur erhalten. Die Bandlücken von der aktivsten Probe bei 600 °C war genauso groß (ca. 2,46 eV), wie die der inaktiven Probe bei 800 °C (Siehe Abb. 6.13).

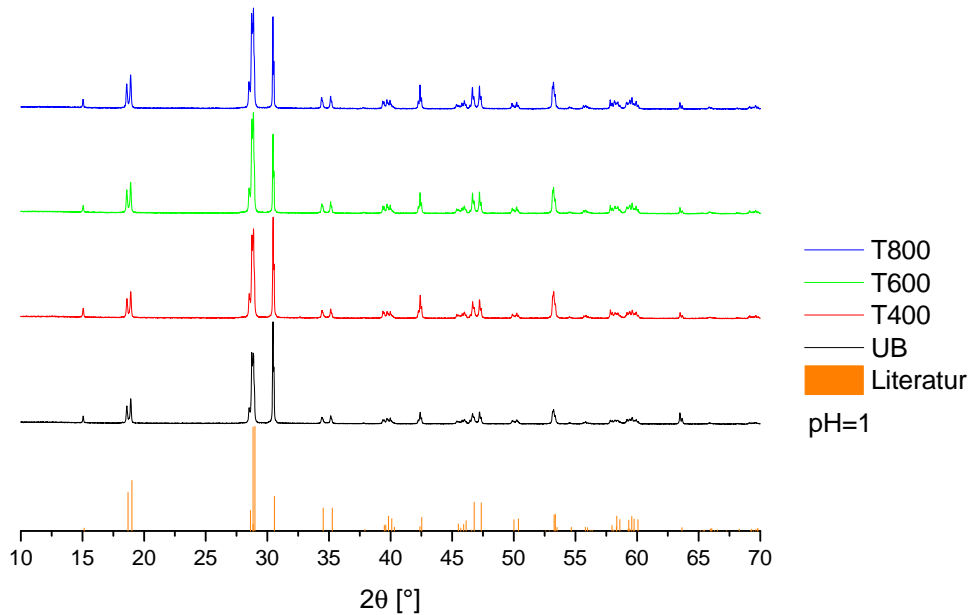


Abbildung 6.12: Röntgendiffraktogramm des bei pH=1 hergestellten BiVO_4 unbehandelt (UB) und thermisch nachbehandelt (T400-800) im Vergleich zur Literatur (PDF: 01-083-1699^[31]).

Die bei 600 °C kalzinierte Probe zeigt in den SEM-Bildern und auch im Röntgendiffraktogramm gute Kristallinität, aber kleinere Kristalle als in der unbehandelten Probe nach der Fällung. Die Größe der Kristalle und die Kristallstruktur haben starken Einfluss auf die Ladungstrennung und die Bewegung der Ladungen innerhalb des Halbleiters. Eine höhere Kristallinität resultiert in weniger Defekten und bietet damit weniger Rekombinationszentren, was zu höheren photokatalytischen Aktivitäten führt. Bei kleineren Partikeln ist die Distanz zu den reaktiven Seiten auf der Oberfläche geringer, was zu einer Verringerung der Rekombinationswahrscheinlichkeit führt und damit zu höheren Aktivitäten.^[12] In Abb. 6.14 ist zu erkennen, dass die Kalzinierung bei 800 °C zu einer Änderung der Morphologie geführt hat. Es sind isotrope Strukturen entstanden. Dieser Sintereffekt hat zur Folge, dass Vorzugsorientierungen nicht mehr stark ausgeprägt sind. Daraus resultiert dann eine verringerte Aktivität in der Photokatalyse, was darauf hindeutet, dass keine gute Ladungstrennung mehr vorhanden ist. Durch die abgerundeten Kanten akkumulieren die bei der Photokatalyse entstandenen Elektronen nicht getrennt von den Löchern an verschiedenen Flächen, sondern verteilen sich eher über den Festkörper und haben somit eine größere Rekombinationswahrscheinlichkeit.

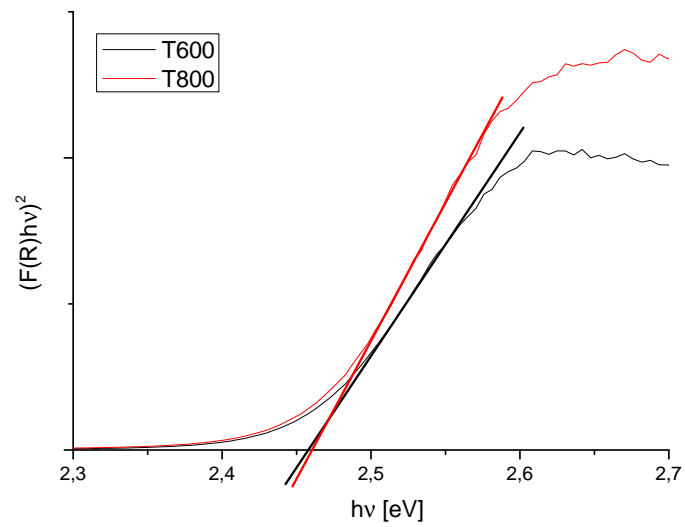


Abbildung 6.13: Bandlücken zweier bei pH=1 synthetisierten BiVO_4 Proben, welche thermal bei 600 bzw 800 °C nachbehandelt wurden.

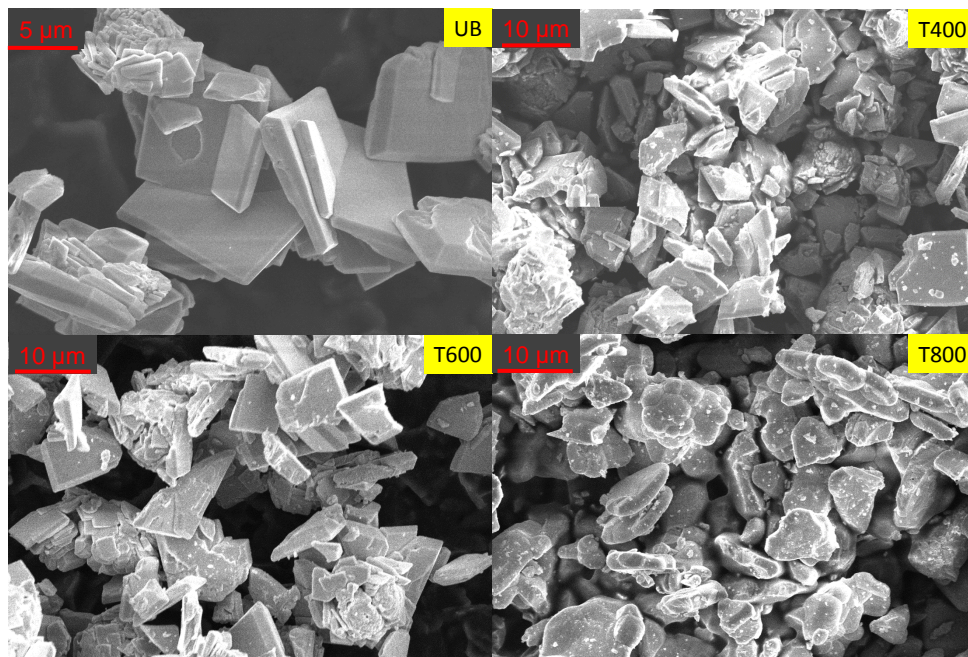


Abbildung 6.14: REM-Bilder des bei pH=1 synthetisierten BiVO_4 unbehandelt (links oben) und bei 400 °C (rechts oben), 600 °C (links unten) und 800 °C (rechts unten) kalziniert.

6.2.2 Solvothermale Nachbehandlung

Nachbehandlung: Solvothermal

Jeweils 1000 mg der gefällten Probe wurden getrocknet und anschließend in einen Solvothermalreaktor gegeben und mit 120 mL der Mutterlauge (pH=1) versetzt. Der Reaktor wurde dicht verschlossen im Heizblock platziert und für 6, 12 und 18 Stunden bei 200 °C solvothermal behandelt. Nach der Reaktion wurde das Bismutvanadat gewaschen, bis die Leitfähigkeit der von dest. Wasser entsprach und bei 80 °C bis zur Massenkonzanz getrocknet. Anschließend wurden die Proben gemörsert.

Die Nachbehandlung im Solvothermalreaktor für unterschiedlich lange Zeiten (6, 12 und 18 h) führte zu einer gesteigerten Aktivität des BiVO_4 (vgl. Abb. 6.15). Die Aktivität konnte verdreifacht werden, wenn das BiVO_4 für 18 h nachbehandelt wurde. Es ist allerdings anzumerken, dass die Größe dieses Effekts nicht sehr gut reproduzierbar war.

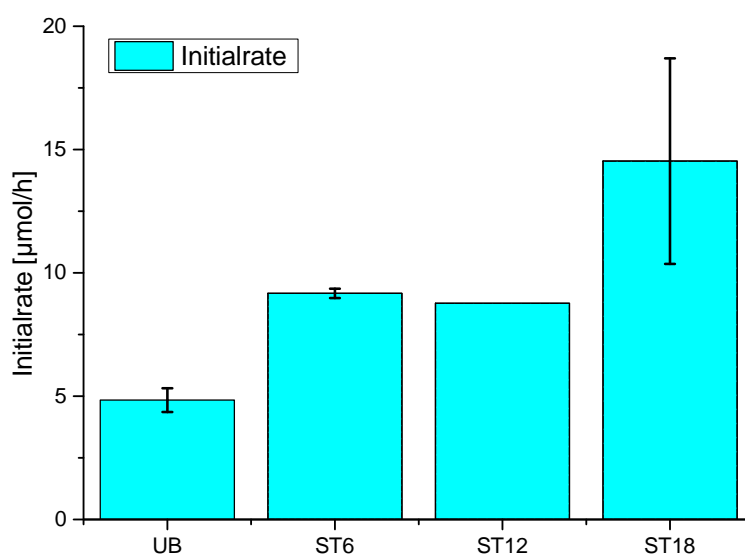


Abbildung 6.15: Mittelwert der Initialraten der Sauerstoffentwicklung in $\mu\text{mol/h}$ von BiVO_4 bei pH=1. Die Fehlerbalken (Standardabweichung) wurden ab einer Anzahl von 2 Messungen hinzugefügt. Die solvothermale Behandlung wurde 6, 12 und 18 h durchgeführt (200 °C) und mit der unbehandelten Probe (UB) verglichen.

Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme der bei pH=1 synthetisierten Proben zeigte

keine Verschiebung durch die solvothermale Behandlung (vgl. Abb. 6.16). Es wurde bei jeder Behandlungsdauer BiVO_4 in monokliner Scheelitstruktur erhalten. Allerdings ist bei der 18 h-Probe eine Veränderung des Intensitätsverhältnisses zwischen dem $18,5^\circ$ - und $30,5^\circ$ -Reflex zu erkennen (vgl. Auswertung in Kapitel 6.2.3).

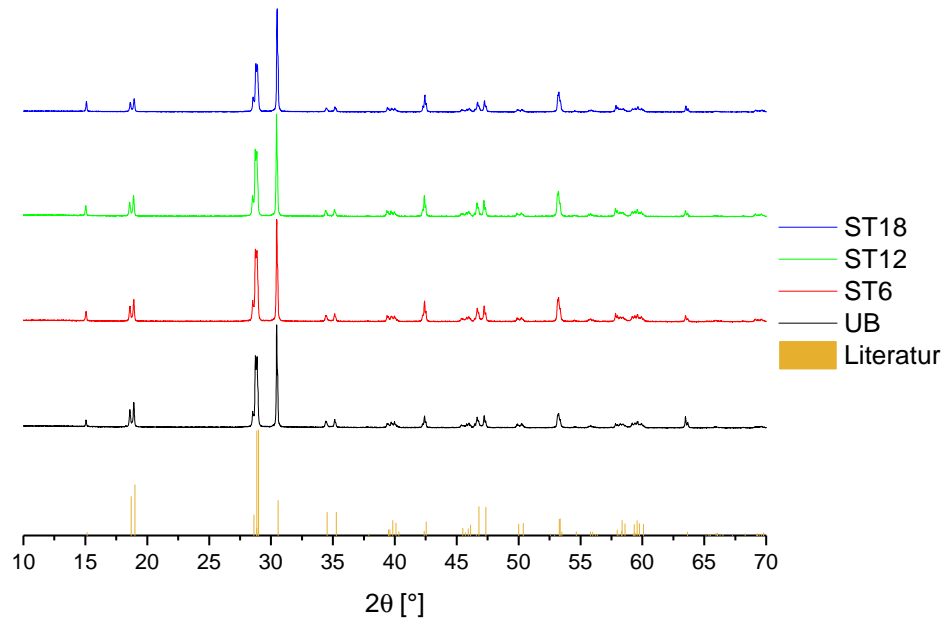


Abbildung 6.16: Röntgendiffraktogramm des bei $\text{pH}=1$ hergestellten BiVO_4 unbehandelt (UB) und solvothermal nachbehandelt (ST6-18) im Vergleich zur Literatur (PDF: 01-083-1699^[31]).

Durch die Behandlung im Solvothermalreaktor wurden die BiVO_4 -Kristalle nicht verändert (vgl. Abb. 6.17). Die Größe der Plättchen bleibt unverändert bei ca. 5 bis 10 μm .

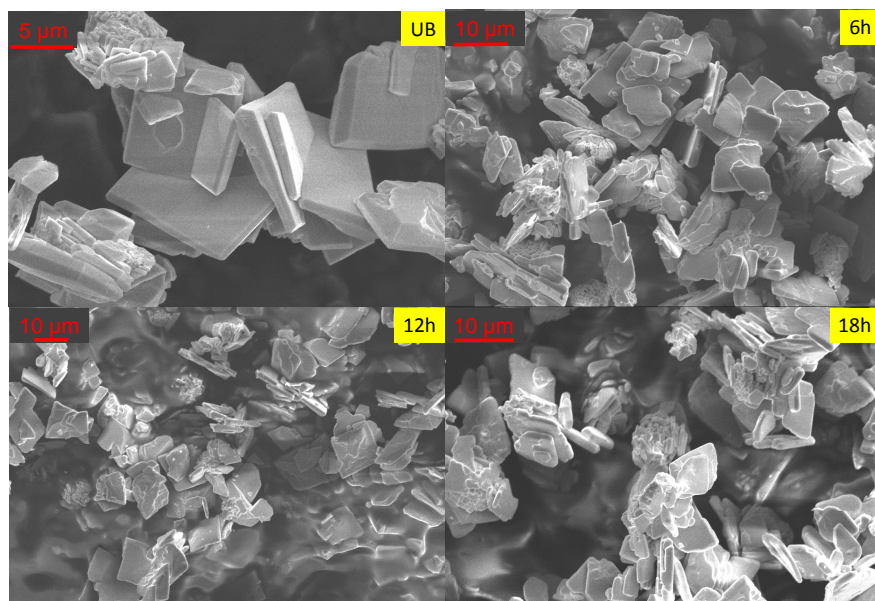


Abbildung 6.17: REM-Bilder des bei pH=1 synthetisierten BiVO₄ unbehandelt (links oben) und für 6 h (rechts oben), 12 h (links unten) und 18 h (rechts unten) solvothermal nachbehandelt.

6.2.3 Auswirkung der Nachbehandlung auf die Kristallflächen

Wie in Kapitel 6.1 beschrieben, hat die Größe der (010)-Fläche im Verhältnis zur (110)-Fläche eine mögliche Auswirkung auf die photokatalytische Aktivität. Infolgedessen wurde auch für die am Optimax automatisch hergestellten BiVO_4 -Proben dieser Faktor untersucht. In Abb. 6.18 ist zu erkennen, dass bei der solvothermalen Nachbehandlung ein Anstieg der photokatalytischen Aktivität bei der 18 h Probe zu erkennen ist. Dies geht mit einem Anstieg des (010)/(110)-Verhältnis einher und lässt Rückschlüsse ziehen, dass auch hier die (010)-Fläche die für die Photokatalyse wichtige Fläche ist.

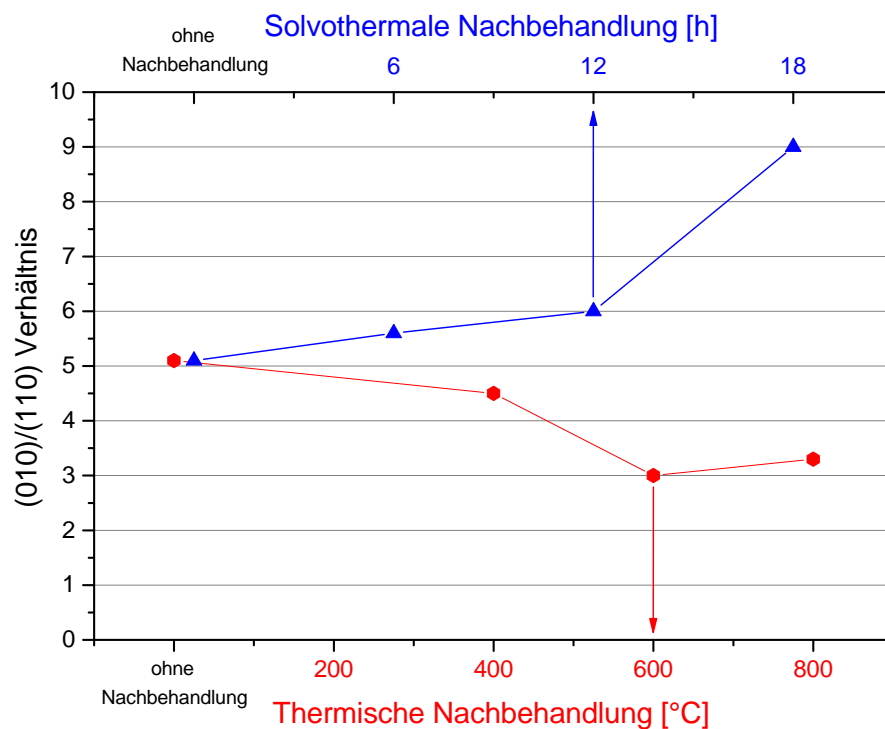


Abbildung 6.18: Verhältnis der (010)-Fläche zur (110)-Fläche in Abhängigkeit der verschiedenen Nachbehandlungen. Die thermische Nachbehandlung T400, T600 und T800 (unten) und die solvothermale Nachbehandlung 6, 12 und 18 h (oben) sind abgebildet.

Im Gegensatz dazu zeigt sich bei der thermischen Nachbehandlung eine geringe Verringerung des (010)/(110)-Verhältnisses mit höherer Kalzinierungstemperatur. Die aktivere BiVO_4 -Probe, die bei 600 °C kalziniert wurde, zeigt keine vergrößerte (010)-Fläche.

Der Kristallflächeneffekt ist nur bei solvothermalen Kristallisation eindeutig erkennbar. Bei der Kalzinierung könnten andere Effekte eine Rolle spielen. Zum Beispiel die Kristallgröße, welche durch die thermische Behandlung verringert wird, wodurch weniger Rekombination

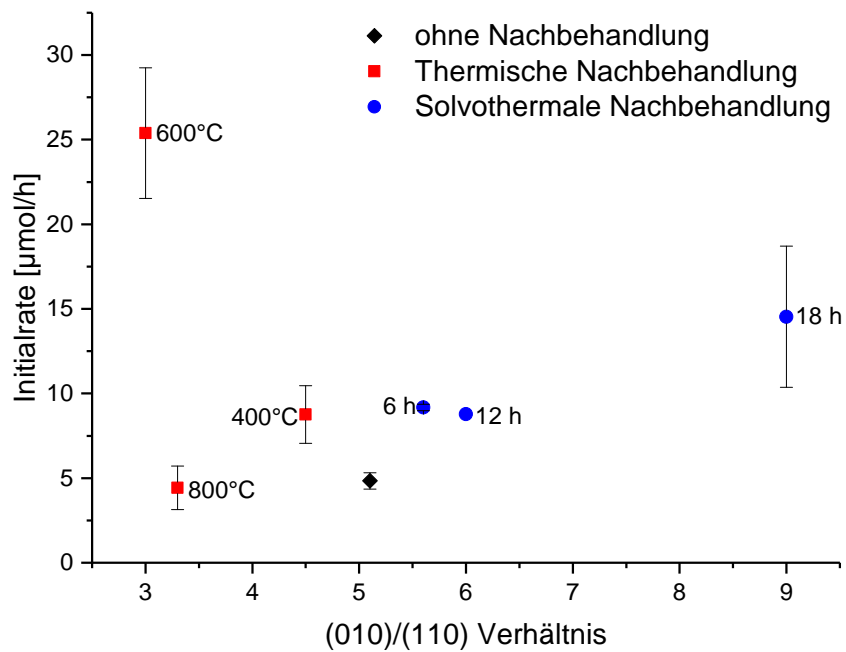


Abbildung 6.19: Initialraten der synthetisierten BiVO_4 -Proben in Abhängigkeit zum Verhältnis der (010)-Fläche zur (110)-Fläche.

der Ladungsträger stattfindet und damit eine bessere photokatalytische Aktivität aufweist, oder der reversible Phasenübergang von BiVO_4 beim Aufheizen der Probe.

6.2.4 Synthese von BiVO_4 bei anderen pH-Werten

Synthese bei pH=3

Die Fällung wurde wie zuvor durchgeführt, jedoch wurde der pH-Wert auf 3 geändert. Der pH-Wert konnte während der gesamten Synthese exakt eingehalten werden. Die BET-Oberfläche der hergestellten Proben wies keine Unterschiede zu den bei pH=1 gefällten Proben auf und lag bei $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Diese Synthese bei pH=3 ergab im Gegensatz zu der Fällung bei pH=1 kein phasenreines BiVO_4 . Es wurde ein amorphes Produkt nach der Fällung erhalten (vgl. Abb. 6.20).

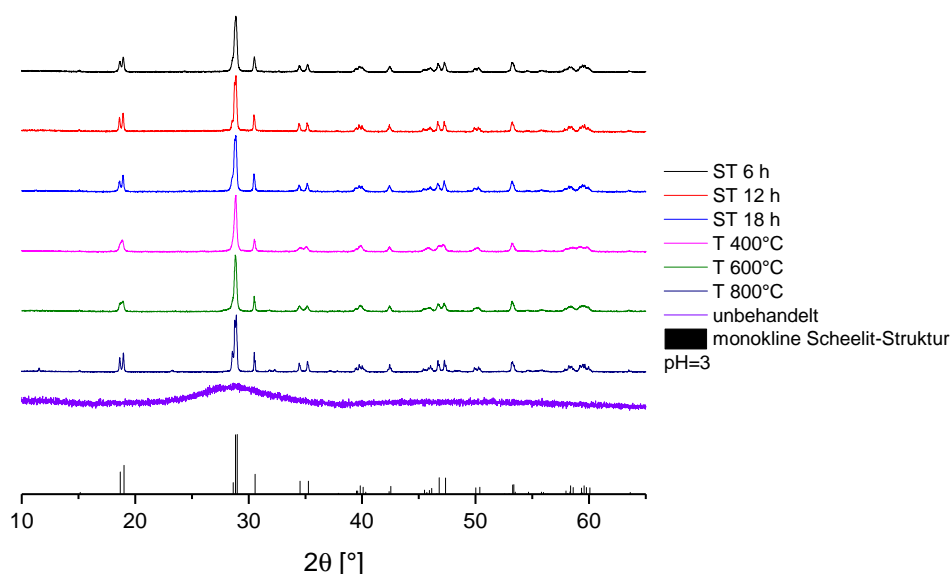


Abbildung 6.20: Röntgendiffraktogramm des bei pH=3 hergestellten BiVO_4 unbehandelt (unten), sowie thermisch (T) bzw. solvothermal (ST) nachbehandelt im Vergleich zur Literatur BiVO_4 (PDF:01-083-1699^[31]).

Wie in Abb. 2.2 gezeigt, kann man die monokline Scheelit-Struktur von der tetragonalen Scheelit-Struktur am gesplitteten Reflex bei 19° unterscheiden. Wie Abb. 6.21 zeigt, könnten in der 400°C , sowie in der 600°C Probe noch Anteile von tetragonaler Scheelit-Struktur vorliegen. Nach Kudo et al.^[29] ist die Formierung von BiVO_4 in tetragonaler Scheelit-Struktur kinetisch bevorzugt, wenn der pH-Wert plötzlich durch Zugabe einer Base ansteigt, obwohl die monokline Scheelit-Struktur die thermodynamisch stabilere Form von BiVO_4 ist. Dies würde die Unterschiede bezüglich der Kristallstruktur zu der Fällung bei pH=1 erklären.

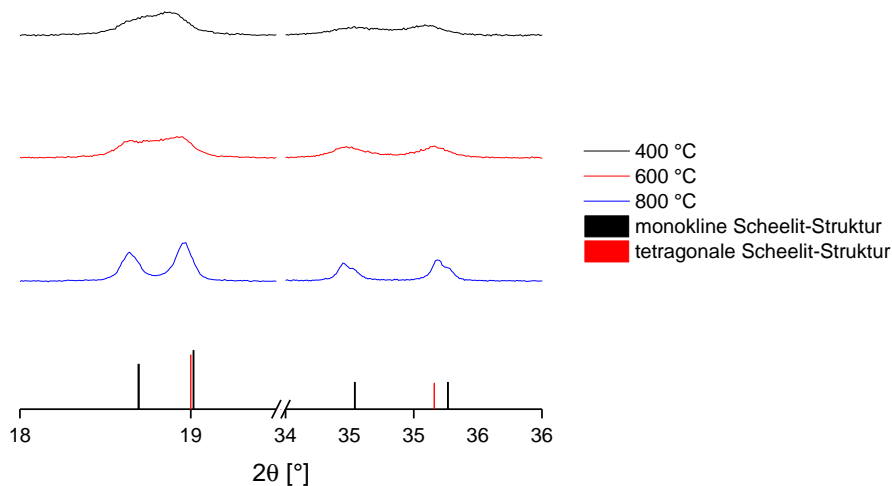


Abbildung 6.21: Ausschnitt des Röntgendiffraktogramm des bei pH=3 hergestellten thermisch nachbehandelten BiVO₄ im Vergleich zur Literatur BiVO₄ (monoklin: PDF 01-083-1699^[31], tetragonal: PDF 01-078-1534^[34])

Jeder Ansatz wurde nach der im Abschnitt 5.3 genannten Methode auf die photokatalytische Aktivität untersucht.

Die unbehandelte Probe der pH=3 Synthese besitzt mit 5,7 $\mu\text{mol/h}$ eine ähnliche Initialrate wie die pH=1 Synthese (4,9 $\mu\text{mol/h}$), obwohl die pH=3 Probe amorph und nicht kristallin wie die pH=1 Probe ist. Im Gegensatz zu den bei pH 1 gemessenen Initialraten bei der Photokatalyse, konnte bei allen Kalzinierungstemperaturen, auch bei 800 °C eine erhöhte Sauerstoffentwicklung im Vergleich zu den anderen Proben festgestellt werden und die Initialrate von 5,7 auf 19,7 $\mu\text{mol/h}$ gesteigert werden (um 245 %).

In Abb. 6.23 ist zu erkennen, dass nach der Fällung bei pH=3 würfel-ähnliche Aggregate vorhanden sind, welche aus orientierten kleineren Stäbchen zusammengesetzt sind. Durch die thermische Behandlung wird diese Struktur aufgebrochen und es entstehen bei 400 °C zunächst kleinere Kristalle von ca. 500-1000 nm, welche durch höhere Temperatur zu größeren Kristallen heranwachsen ($>2 \mu\text{m}$). Durch die größeren Kristalle kann auch die gesteigerte photokatalytische Aktivität erklärt werden, denn ausgeprägtere aktive Flächen erhöhen die Häufigkeit der Oberflächenprozesse während der OER. Bemerkenswert ist zudem, dass die hohe Kalzinierungstemperatur von 800 °C bei der pH=3 gefällten Probe nicht zu einer isotro-

pen Struktur führte, wie es bei der pH=1 gefällten Probe beobachtet werden konnte. Zudem nimmt der Phasenanteil der monoklinen Scheelit-Struktur mit steigender Temperatur zu, was die photokatalytische Aktivität begünstigt, weil die tetragonale Scheelit-Struktur nicht photoaktiv ist.

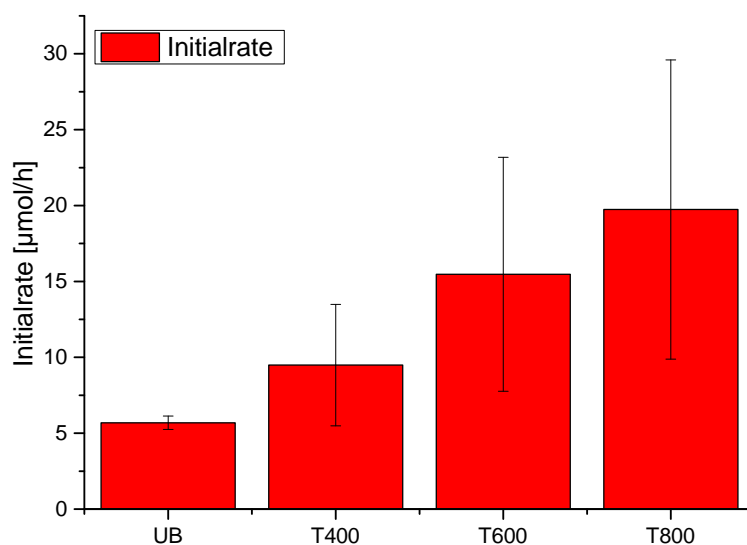


Abbildung 6.22: Mittelwert der Initialraten der Sauerstoffentwicklung in $\mu\text{mol/h}$ von BiVO_4 bei pH=3. Die Fehlerbalken (Standardabweichung) wurden ab einer Anzahl von 2 Messungen hinzugefügt. Es wird die unbehandelte Probe (UB) mit den kalzinierten Proben (T400-T800) verglichen.

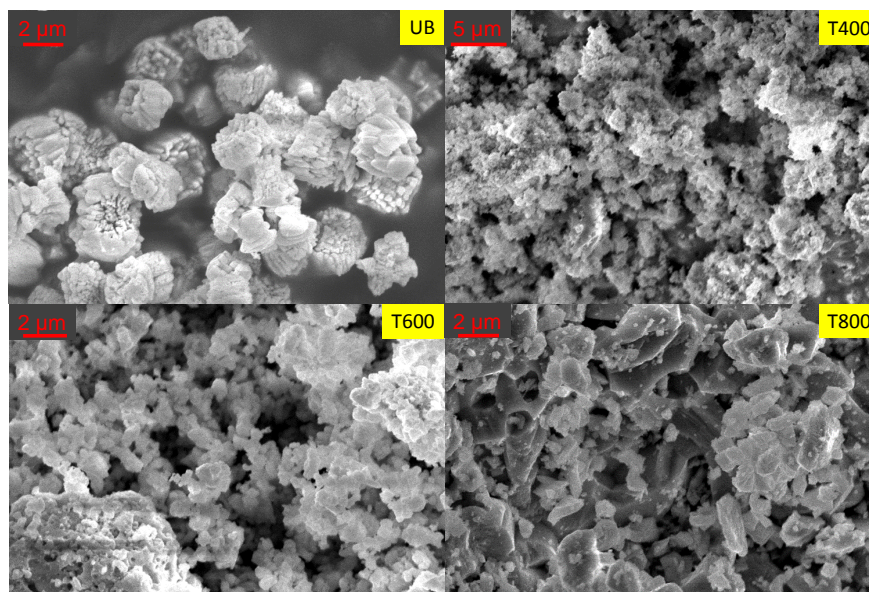


Abbildung 6.23: REM-Bilder des bei pH=3 synthetisierten BiVO_4 unbehandelt (links oben) und bei 400 °C (rechts oben), 600 °C (links unten) und 800 °C (rechts unten) kalziniert.

Die solvothermal behandelten Proben zeigten bei der kürzesten Reaktionszeit (6 h) die größte Aktivität. Von 20.6 $\mu\text{mol/h}$ fällt die Initialrate bei längerer Reaktionszeit (12 h) auf 14.6 $\mu\text{mol/h}$ ab. Allerdings sind die Fehlerbalken hier sehr stark ausgeprägt und bieten ein großes Intervall, in dem sich der Wert befinden kann. Es wurde ein hoher Wert von 30,0 $\mu\text{mol/h}$ und ein niedriger Wert von 11,2 $\mu\text{mol/h}$ gemessen. In Abb. 6.26 ist zu sehen, dass die beiden Ansätze eine leichte Verschiebung der Bandlücke aufweisen. Die inaktivere BiVO_4 hat dabei eine leicht kleinere Bandlücke von 2,54 eV, während die aktivere Probe aus dem ersten Ansatz eine größere Bandlücke von 2,61 eV zeigt.

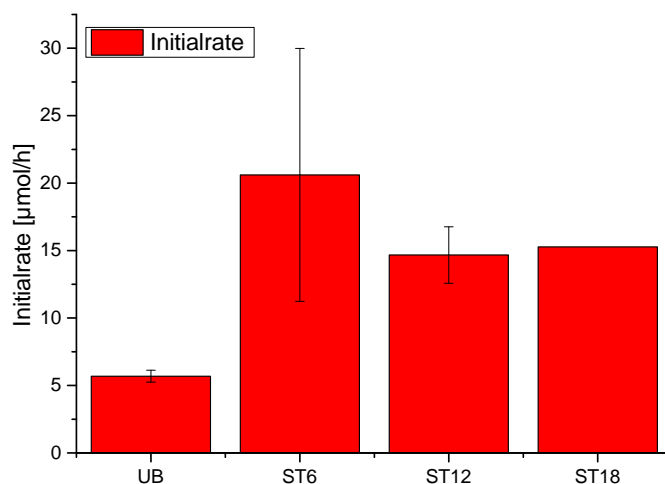


Abbildung 6.24: Mittelwert der Initialraten der Sauerstoffentwicklung in $\mu\text{mol/h}$ von BiVO_4 bei $\text{pH}=3$. Die Fehlerbalken (Standardabweichung) wurden ab einer Anzahl von 2 Messungen hinzugefügt. Es wird die Zeit solvothermalen Behandlung variiert und mit der unbehandelten (UB) Probe verglichen.

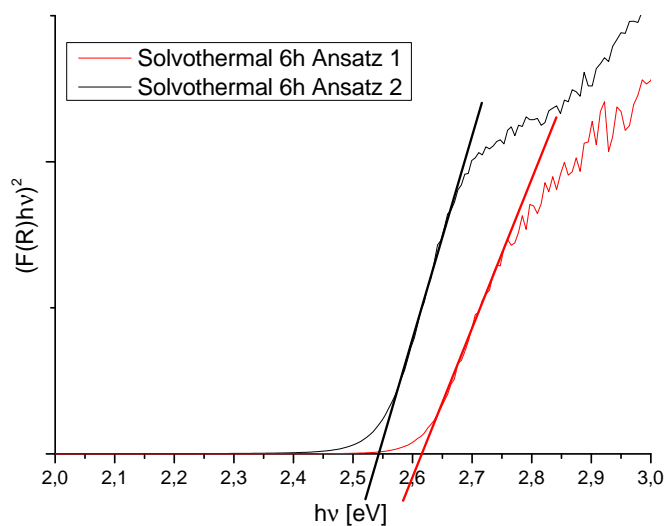


Abbildung 6.26: Bandlücken der bei $\text{pH}=3$ synthetisierten BiVO_4 Proben, welche im Anschluss für 6 h solvothermal nachbehandelt wurden. Es werden zwei verschiedene Ansätze verglichen.

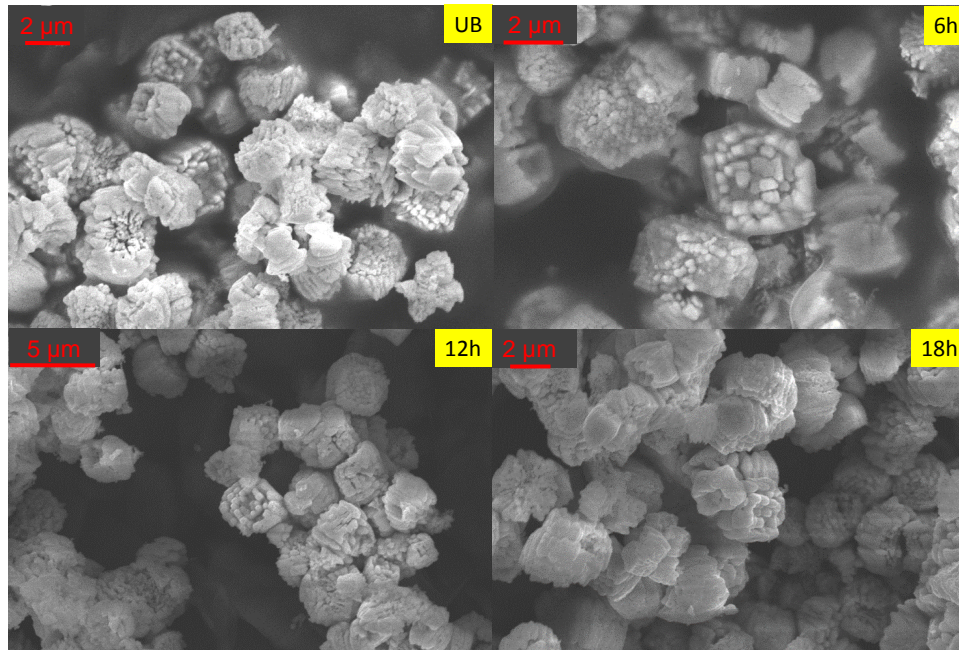


Abbildung 6.25: REM-Bilder des bei pH=3 synthetisierten BiVO_4 unbehandelt (links oben) und für 6 h (rechts oben), 12 h (links unten) und 18 h (rechts unten) solvothermal nachbehandelt.

In Abb. 6.25 erkennt man, dass die bei der Fällung bei pH=3 entstandenen Würfel-ähnlichen Aggregate nicht durch die Solvothermalbehandlung verändert werden (im Gegensatz zur thermische Behandlung). Die Rauigkeit der kristallisierten Struktur nimmt mit fortschreitender Dauer der solvothermalen Behandlung ab. Ein Grund für die Unterschiede der Zersetzung der Würfel-ähnlichen Aggregate liegt darin, dass durch die thermische Behandlung von BiVO_4 ein reversibler Strukturübergang von monokliner zu tetragonaler Scheelitstruktur stattfindet. Dieser Prozess findet bei 255 °C statt.^[29] Dadurch wird die Würfelstruktur aufgebrochen, was im Gegensatz zur solvothermalen Nachbehandlung, welche bei 200 °C stattfindet, nicht geschieht.

Es konnte festgestellt werden, dass die Reproduzierbarkeit der Synthese bei pH=3 schwieriger war, als bei pH=1. Ein Ausnahme bildeten die Proben ohne Nachbehandlung, sowie die für 12 Stunden solvothermal behandelten Proben.

Überraschend ist die Feststellung, dass trotz unterschiedlicher Morphologie (Würfel, Plättchen) und Kristallinität ähnliche Initialraten beobachtet werden konnten.

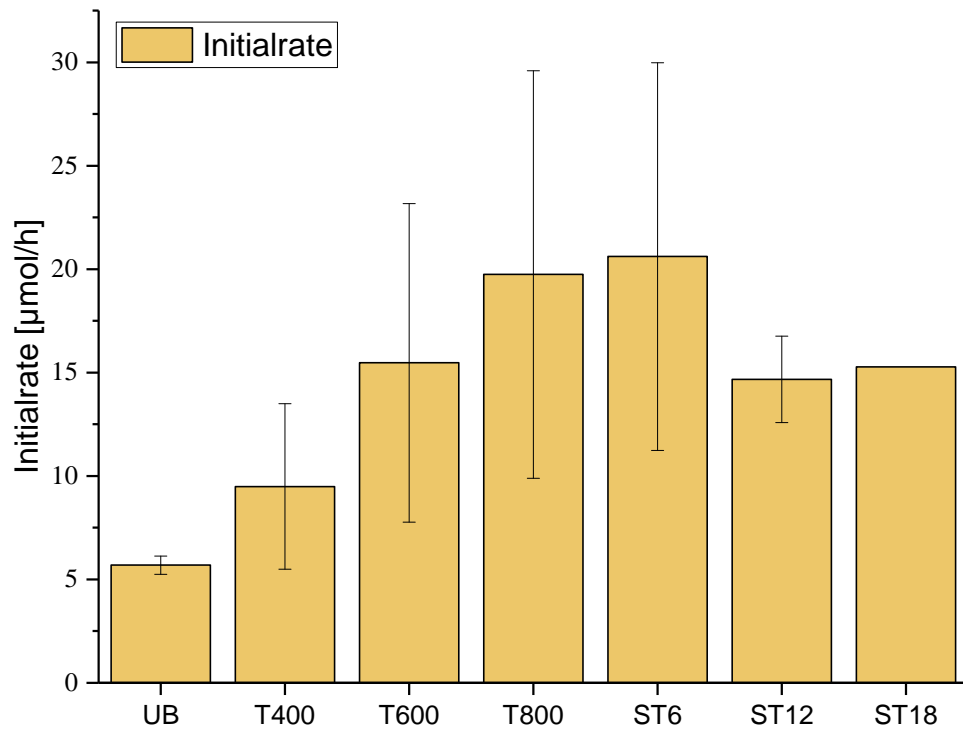


Abbildung 6.27: Überblick der Initialraten der Sauerstoffentwicklung von BiVO₄ bei pH=3.

Synthese bei pH=9

Diese Synthese bei pH=9 verlief einwandfrei, denn wie in Abbildung 6.28 zu sehen ist, konnte der pH-Wert exakt eingehalten werden. Es wurde ein amorphes Produkt nach der Fällung erhalten, welches durch Kalzinierung bei 400 °C zu BiVO_4 und durch weitere Kalzinierung bei höheren Temperaturen zu $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ umgesetzt wurde (siehe Abb. 6.29). Die Auswertung des (010)/(110)-Verhältnisses ergibt einen Wert von 1,5. Dieser Wert ist kleiner als bei den bei pH=1 synthetisierten Proben (vgl. Abb. 6.18). Das lässt darauf schließen, dass keine Vorzugsorientierung vorhanden ist. Das bestätigt auch die Analyse der REM-Bilder (Abb. 6.30), wo keinerlei Plättchen mehr zu erkennen sind. Jeder Ansatz wurde nach der im Abschnitt 5.3 genannten Methode auf die photokatalytische Aktivität untersucht. Es wurde festgestellt, dass keine photokatalytische Aktivität zu beobachten ist, wenn ein pH-Wert von 9 bei der Fällung benutzt wird.

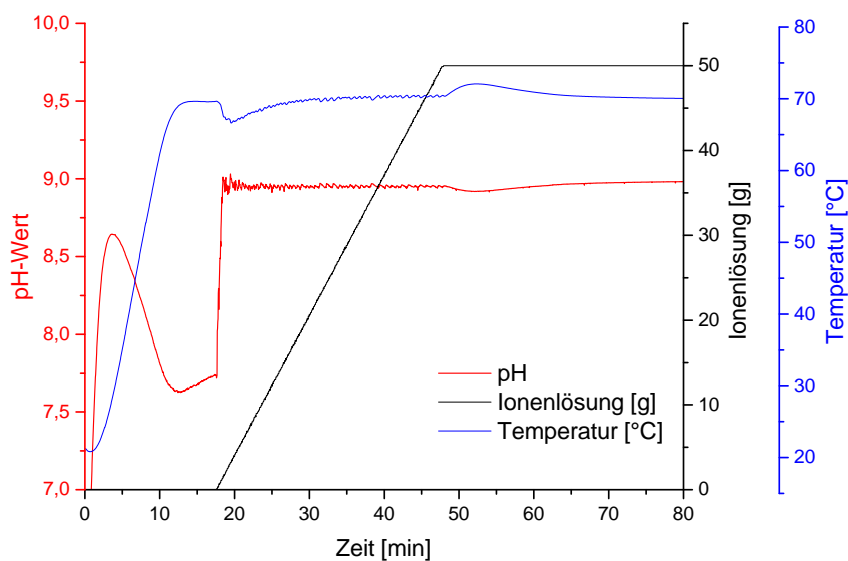


Abbildung 6.28: Syntheseverlauf der Fällung bei pH=9 von BiVO_4 . Nach der pH-Voreinstellung wurden die gelösten Ionen zugetropft. Zuletzt wurde eine halbe Stunde gealtert.

Zu erwähnen ist, dass durch die Kalzinierung die Bandlücke verändert werden konnte. So hatte das gelbe Produkt direkt nach der Synthese eine Bandlücke von 2,8 eV, welche durch Kalzinierung immer kleiner wurde. Das bei 800 °C kalzinierte Produkt, welches $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ entspricht, hatte eine Bandlücke von 1,8 eV und die Farbe rot (siehe Abb. 6.31).

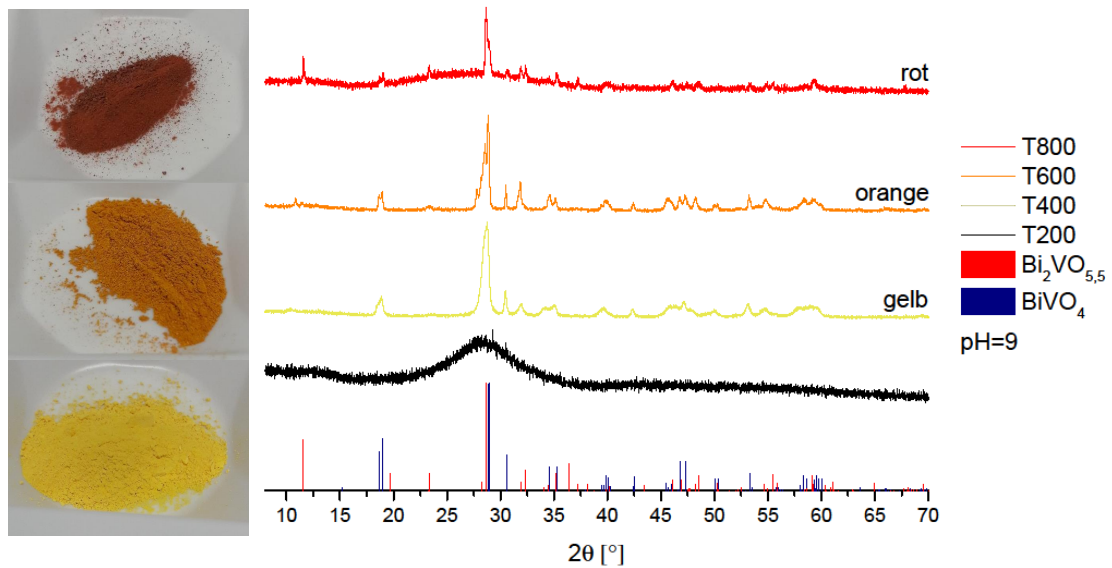


Abbildung 6.29: XRD-Diffraktogramme von bei pH=9 synthetisierten BiVO_4 bei verschiedenen Temperaturen kalziniert (T200-T800). Im Vergleich zur Literatur (PDF (BiVO_4 , monokline Scheelitstruktur): 01-083-1699^[31], PDF ($\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$): 81-221^[62]). Links sind die Fotos der Proben bei 400 °C (gelb), 600 °C (orange) und 800 °C (rot) gezeigt.

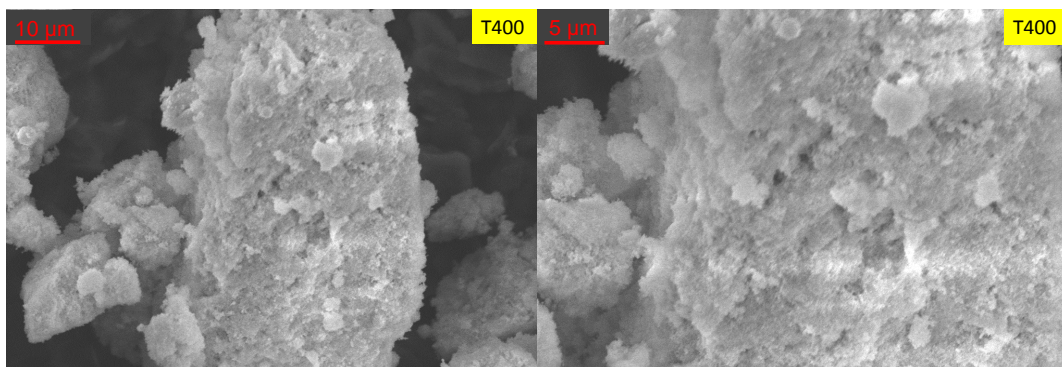


Abbildung 6.30: REM-Bilder des bei pH=9 synthetisierten BiVO_4 bei 400 °C kalziniert.

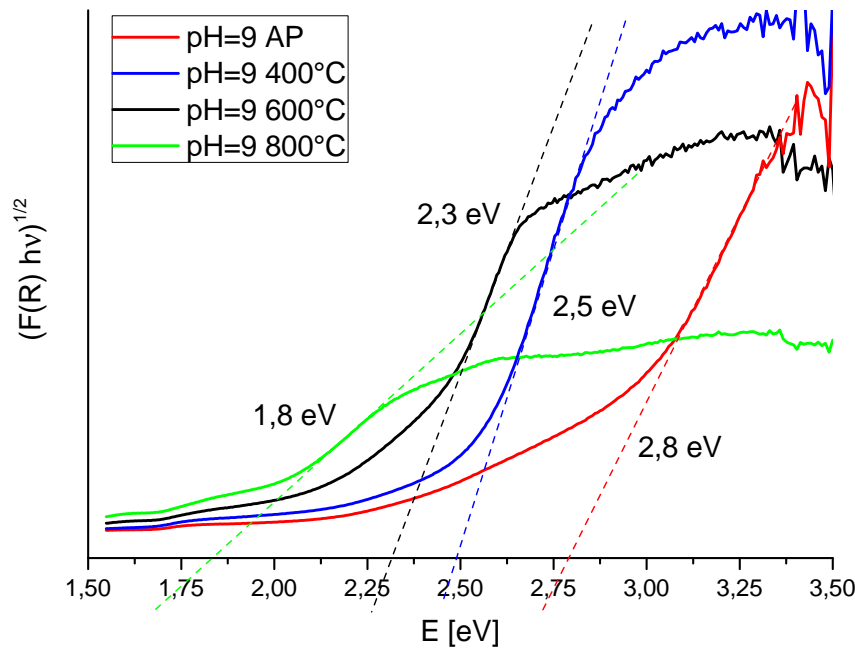


Abbildung 6.31: Bandlücken der BiVO_4 -Proben im Vergleich in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur. Direkt nach der Synthese (AP) in rot, sowie bei 400 °C (blau), 600 °C (schwarz) und 800 °C (grün) kalziniert (je 3 h, Rampe: 5 °C/min)

Es ist festzuhalten, dass trotz BiVO_4 -Struktur und passender Bandlücke die bei pH=9 synthetisierte Probe, welche bei 400 °C kalziniert wurde, in der photokatalytischen Aktivitätsmessung keine Sauerstoffentwicklung gezeigt hat. Die Probe unterscheidet sich in ihrer Morphologie deutlich von aktiven BiVO_4 -Proben, welche im sauren pH-Bereich gefällt wurden. So beträgt die Oberfläche dieser Probe etwa 17 m²/g und ist damit deutlich größer als die im saueren Milieu gefällten BiVO_4 -Proben, deren BET-Oberflächen bei ca. 1 m²/g liegen. Es muss also angenommen werden, dass in diesem Fall die Morphologie den entscheidenden Faktor für die Aktivität darstellt. Ohne Vorzugsorientierung gibt es keine aktiven Flächen, an denen die OER stattfinden kann. Es könnten auch Anteile von tetragonaler Scheelit-Struktur vorhanden sein und damit die photokatalytische Aktivität mindern. Das Röntgendiffraktogramm zeigt keine deutliche Aufspaltung der Reflexe bei 18,5° und 35°, welche bei ausgeprägter monokliner Scheelitstruktur zu erwarten wäre.

Die thermogravimetrische Analyse der bei pH=9 gefällten Probe ohne Nachbehandlung ergab einen Massenverlust von ca. 1,6 % ab einer Temperatur von etwa 800 °C. Neben dem

ersten größeren Massenverlust zwischen etwa 100 und 150 °C, der vermutlich durch Wasserverlust entsteht, konnte man einen Massenverlust von ca. 0,7 % bei etwa 255 °C beobachten. Diese Veränderung könnte durch eine reversible Strukturänderung hervorgerufen sein. BiVO_4 kristallisiert bei Temperaturen unterhalb von 255 °C monoklin und oberhalb dieser Temperatur in tetragonaler Scheelitstruktur.^[29] Der Massenverlust könnte damit zusammenhängen, dass das Fällungsprodukt bis einschließlich 200 °C amorph ist. Das schwache Signal der DTA-Kurve bei ca. 370 °C könnte durch Zersetzung weniger Edukte, die nicht durch das Auswaschen nach der Fällung entfernt werden konnten, entstanden sein. Das Signal der DTA-Kurve bei 850 °C zeigt die Schmelztemperatur an. $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ hat einen Schmelzpunkt von 820 °C laut Literatur.^[63]

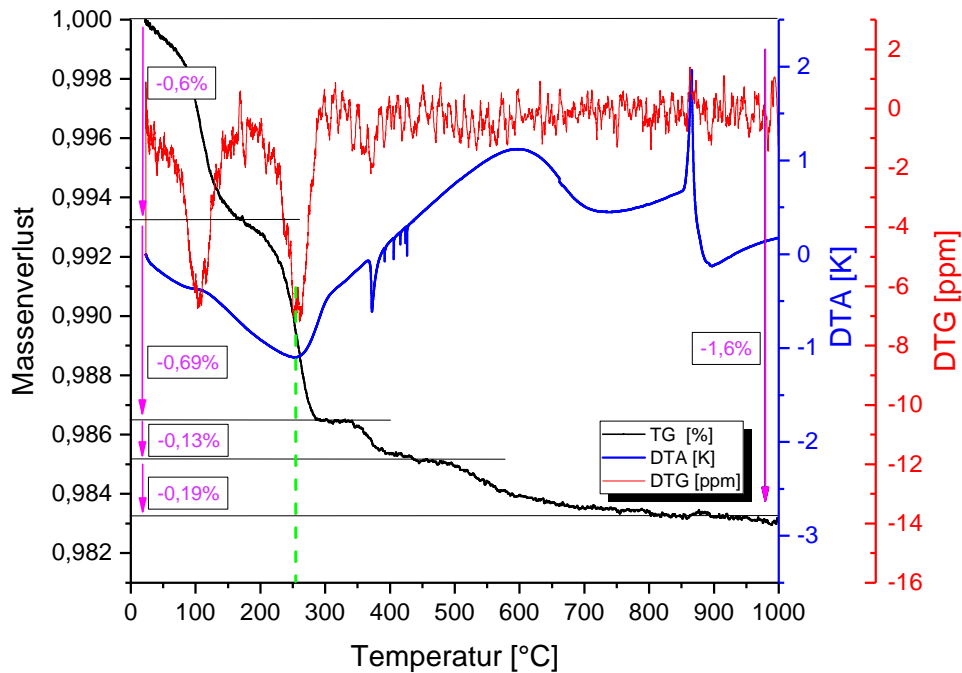


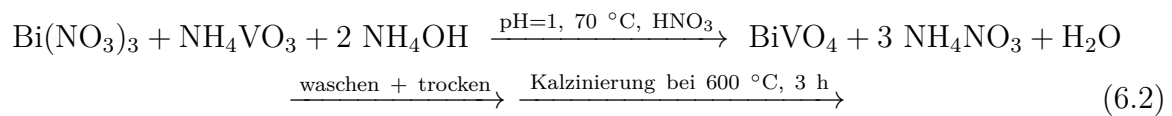
Abbildung 6.32: Thermogravimetrische Analyse von bei pH=9 synthetisiertem BiVO_4 .

6.2.5 Zusammenfassung

Unter Berücksichtigung der durchgeführten Experimente zur Synthese von phasenreinem BiVO_4 wurde folgende Syntheseroute als die beste identifiziert:

Versuchsdurchführung

Eine vollautomatisierte Fällung am Optimax bei pH=1 und 70 °C mit anschließender Nachbehandlung bei 600 °C für 3 h im Kalzinierofen.



Das so hergestellte BiVO_4 hat eine (direkte) Bandlücke von 2,45 eV, was genau dem in der Literatur^[64] erwähnten Wert entspricht. Licht mit einer Wellenlänge kleiner als 505 nm ist demnach energiereich genug um die Bandlücke zu überwinden und Elektronen in das Leitungsband anzuregen.

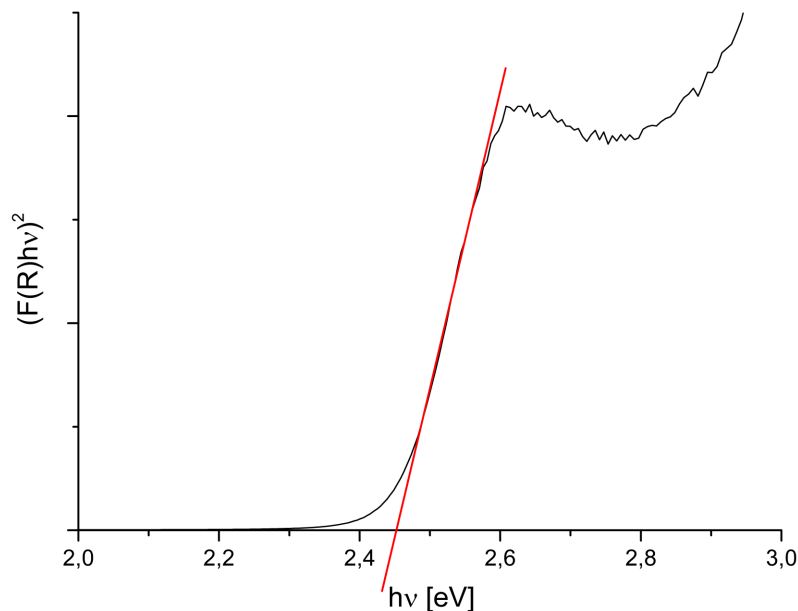


Abbildung 6.33: Bandlücke von bei pH=1 synthetisiertem BiVO_4 , welches 3 h bei 600 °C kalziniert wurde.

Das Zeta-Potential dieses BiVO_4 wurde gemessen und der Isoelektrische Punkt befindet sich bei einem pH-Wert von etwa 4,5. Die Bi-Atome sind Lewis-azide und machen die Adsorption

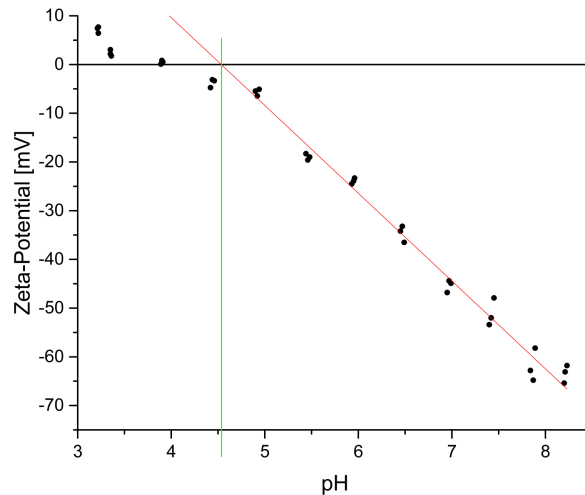


Abbildung 6.34: Zeta-Potential von bei pH=1 synthetisiertem BiVO_4 , welches 3 h bei 600 °C kalziniert wurde.

der Hydroxylionen möglich, während die verbrückenden Sauerstoffatome protoniert werden können und deswegen als Lewisbase fungieren. Abhängig vom pH-Wert wird die Oberfläche des Halbleiters geladen (vgl. Abb. 6.35). Der pH-Wert, bei dem die Ladung auf der Oberfläche null ist, wird Isoelektrischer Punkt (pH_{IEP}) genannt.

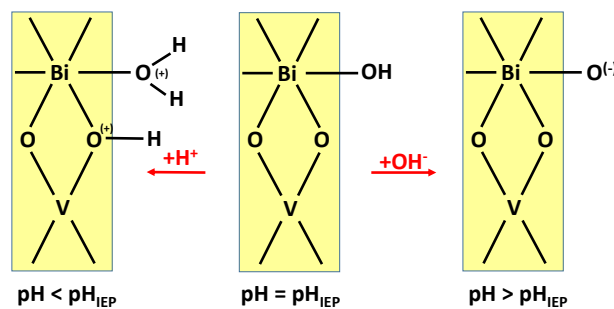


Abbildung 6.35: Vereinfachtes Schema der Protonierung und Deprotonierung der hydroxylierten BiVO_4 Oberfläche. Der Isoelektrische Punkt (pH_{IEP}) von BiVO_4 liegt bei 4,5.

Basierend auf dem Konzept zur Adsorption von Metallen auf Mineralien von Brunelle^[65], ist der isoelektrische Punkt von entscheidender Bedeutung, wenn es darum geht, co-Katalysatoren

auf Halbleiter zu imprägnieren. Wenn der pH-Wert der Imprägnierlösung unter dem IEP von BiVO_4 liegt, ist die Oberfläche positiv geladen und Anionen können bevorzugt adsorbieren. Wenn der pH ansteigt, wird die Anzahl an adsorbierten Anion sinken und die Anzahl an adsorbierten Kationen steigen, denn liegt der pH-Wert der Imprägnierlösung überhalb des IEP, so ist die Oberfläche negativ geladen und Kationen können besser adsorbieren. Das kann Einfluss darauf ausüben, welche Flächen des BiVO_4 -Kristalls bevorzugt von co-Katalysatoren wie Co^{II} besetzt werden (siehe 6.4.2).

6.3 Synthese von Redoxkatalysatoren

Zur Verbesserung der photokatalytischen Fähigkeit des synthetisierten BiVO_4 sollen co-Katalysatoren auf das Halbleitermaterial aufgebracht werden. Diese co-Katalysatoren sollen, wie in Kapitel 1.4.2 beschrieben, für bessere Elektronen-Loch-Paar-Trennung sorgen und damit höhere Sauerstoffentwicklungsraten erzeugen. Da es wichtig für einen co-Katalysator ist, Prozesse, bei denen Elektronen übertragen werden, zu beschleunigen, liegt der Fokus zunächst auf der Redoxaktivität eines Materials. Man kann davon ausgehen, dass Materialien mit guten Redoxaktivitäten geeignete co-Katalysatoren darstellen. Um eine Einschätzung vornehmen zu können, wurde der in Kapitel 5.5.1 beschriebene Versuchsaufbau durchgeführt, genannt CAN-Test. In Abbildung 6.36 sind am Beispiel von fünf unterschiedlichen Materialien die Ergebnisse dieses Tests aufgezeigt.

Tabelle 6.3: Herkunft und Synthesen der im CAN-Test geprüften Verbindungen

Probe	Herkunft bzw. Synthese
Co_3O_4	Siehe Kapitel 6.3.1
IrO_2	kommerziell
Mn_3O_4	Fällung aus Manganacetaten ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ im Verhältnis 1:2) mit KOH
$(\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})\text{Fe}_2\text{O}_4$	aus einem LDH-Präkursor, der über eine Fällung synthetisiert wurde
MnO_2	kommerziell

Es lässt sich deutlich erkennen, dass manche Metalloxide eine viel größere Redoxaktivität zeigen, als andere Stoffe. So wurden eine Vielzahl von möglichen Materialien in diesem Test vermessen, die auf verschiedenste Arten hergestellt wurden, um einen geeigneten co-Katalysator zu finden. Resultierend aus diesen Messungen wurde Co_3O_4 als bester Redoxkatalysator erkannt und in den Fokus dieser Arbeit gesetzt. Wie auch 2016 im Übersichtsartikel von Wang et al. ^[46] aufgezeigt wird, ist Co_3O_4 ein überaus vielversprechendes Material, weil es besonders als OER-Katalysator sehr hohe Aktivitäten aufzeigt.

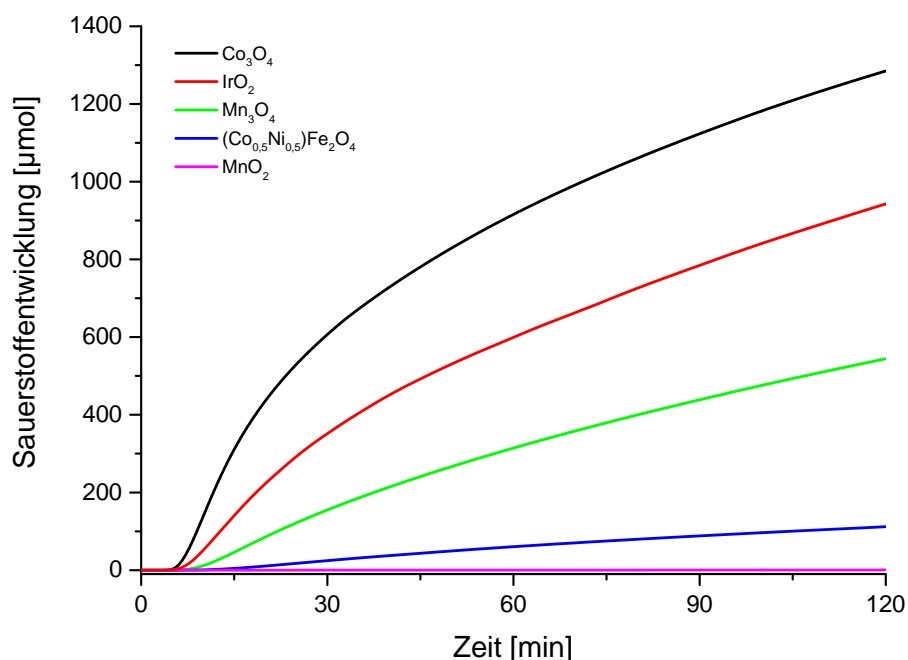


Abbildung 6.36: CAN-Test Ergebnisse.

6.3.1 Synthese von Co₃O₄

Die Synthese des aktivsten Material im CAN-Test Co₃O₄ war denkbar simpel. Es wurde lediglich 1 g Co^(II)hydroxidcarbonat bei 300 °C für 3 h an Luft kalziniert und als Produkt das schwarze Kobaltspinell Co^{II}Co^{III}₂O₄ phasenrein erhalten. Das Kobalhydroxidcarbonat reagiert unter Hitze an Luft nach folgender Gleichung:



Zwischen 270 und 900 °C ist das Spinell die stabile Form. Ab 900 °C ist das Kobaltmonoxid stabil.^[66] Um zu klären, ob mit höheren Kalzinierungstemperaturen bessere Aktivitäten erreicht werden können, wurde die Synthese noch bei 400 °C, 500 °C und 600 °C durchgeführt. In Abb. 6.38 kann man erkennen, dass sich im bei 300 °C kalzinierten Produkt sowohl isotrope Morphologien in der Größenordnung 340 nm befinden, als auch größere Plättchen von sehr geringer Dicke (>50 nm) mit Kantenlängen von etwa 3 µm. Bei den heißer kalzinierten Proben wurden keine isotropen Partikel mehr entdeckt.

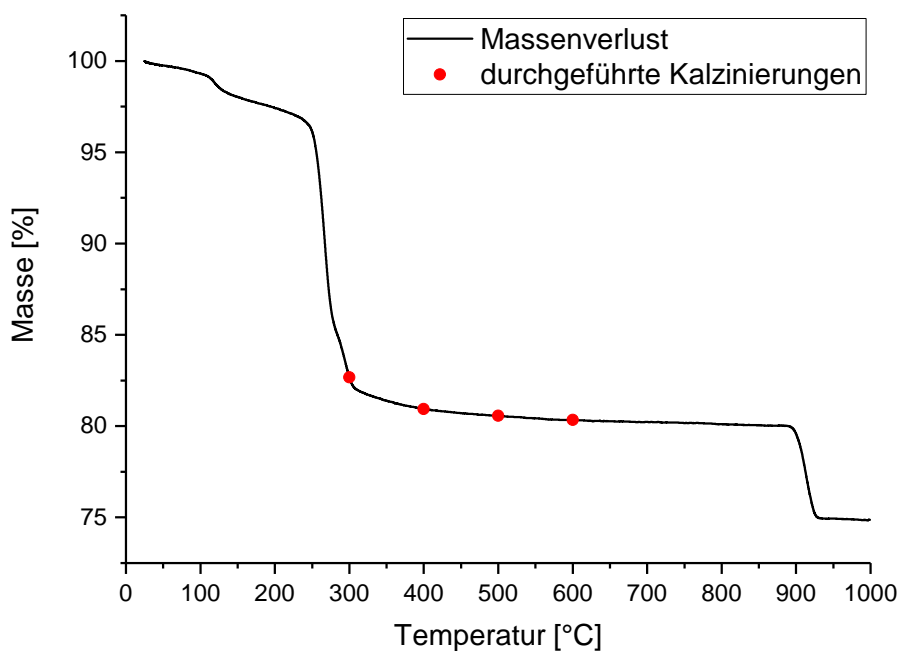


Abbildung 6.37: Thermogravimetrische Analyse von $\text{Co}^{(II)}$ hydroxidcarbonat.

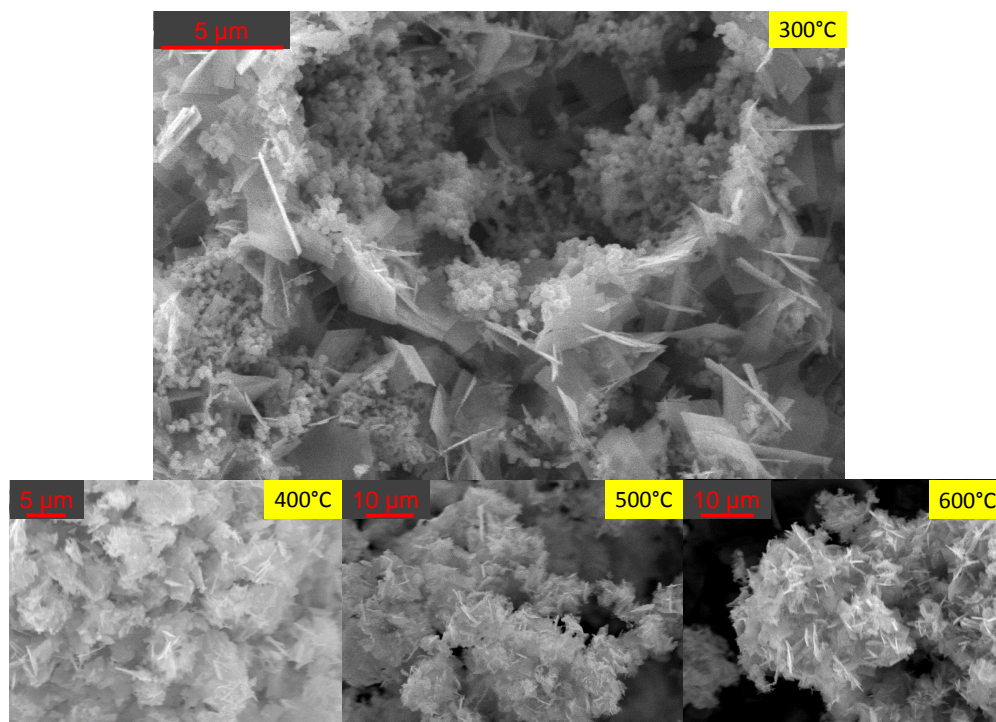


Abbildung 6.38: REM-Bilder des kalzinierten $\text{Co}^{(II)}$ hydroxidcarbonat: 300 °C (links oben), 400 °C (rechts oben), 500 °C (links unten) und 600 °C (rechts unten).

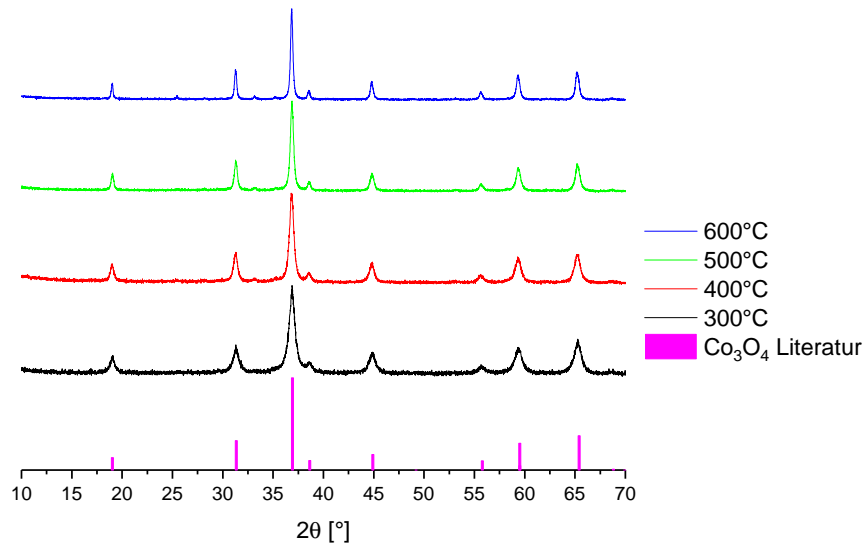


Abbildung 6.39: Röntgendiffraktogramme des kalzinierten $\text{Co}^{(II)}$ hydroxidcarbonat: 300 °C (schwarz), 400 °C (rot), 500 °C (grün) und 600 °C (blau) im Vergleich zur Literatur (PDF: 01-076-1802).

In Abb. 6.39 sind die Röntgendiffraktogramme der kalzinierten Proben gezeigt. Jede gemessene Probe entspricht den in der Literatur erwähnten Reflexe für Co_3O_4 . Es ist zu sehen, dass sich das Signal-Untergrund-Verhältnis durch die Kalzinierung leicht verändert. Etwas kristalliner sind die Proben, die heißer kalziniert wurden. Auch die berechnete Kristallitgröße nach Scherrer nimmt mit steigender Kalzinierungstemperatur zu. Die bei 300 °C kalzinierte $\text{Co}^{(II)}$ hydroxidcarbonat-Probe, welche wie in den REM-Bildern zu erkennen war, noch größere Anteile isotroper Partikel enthält, zeigt keine anderen Reflexe, woraus folgt, dass diese isotropen Strukturen ebenfalls aus Co_3O_4 bestehen.

Des Weiteren wurde die katalytische Aktivität im CAN-Test der synthetisierten Kobalt-Spinelle untersucht und herausgefunden, dass sich die Kalzinierungstemperatur auf die Aktivität auswirkt. Wie in Abb. 6.40 zu erkennen ist, nimmt die Aktivität ab, je heißer kalziniert wurde. Dieser Befund geht einher mit einer Verringerung der Oberfläche. Lediglich die 300 °C kalzinierte Probe zeigt eine etwas höhere Aktivität trotz geringerer Oberfläche als die 400 °C kalzinierte Probe. Es ist anzunehmen, dass die verringerte Oberfläche damit zusammen hängt, dass in der 300 °C Probe isotrope Kristalle und weniger Plättchen vorhanden sind, als in den heißer kalzinierten Proben. Dies ist logisch, weil eine Kugel immer

etwa 20 % weniger Oberfläche aufweist als ein Würfel gleichen Volumens. Ein Würfel ist die Quaderform, welche die geringste Oberfläche bei Quadern gleichen Volumens aufweist. Dies bedeutet für die spezifische Aktivität der isotropen Kristalle, dass sie nicht aktiver als die plättchenförmigen Kristalle sind. Dies konnte belegt werden, da eine durch ein 450 nm Sieb gefilterte Probe der 300 °C kalzinierten Probe, welche größere Anteile an isotroper Strukturen enthält, nicht aktiver im CAN-Test war als die ungesiebte Probe (siehe Abb. 6.41).

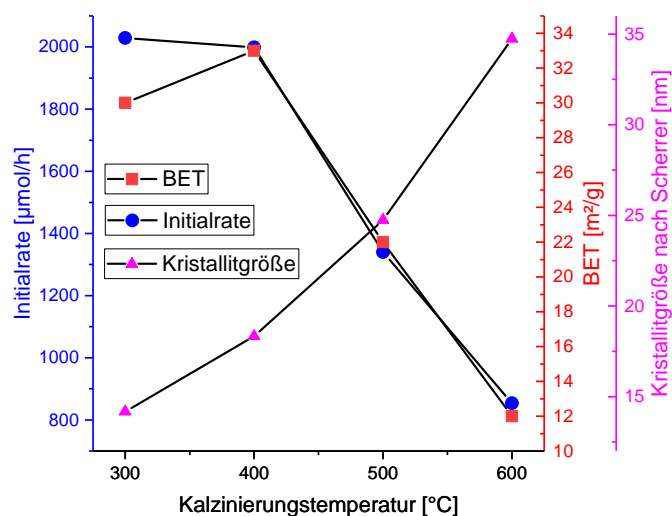


Abbildung 6.40: Initialraten (blau), BET-Oberflächengrößen (rot) sowie die Kristallitgröße nach Scherrer der kalzinierten $\text{Co}^{(II)}$ hydroxidcarbonate.

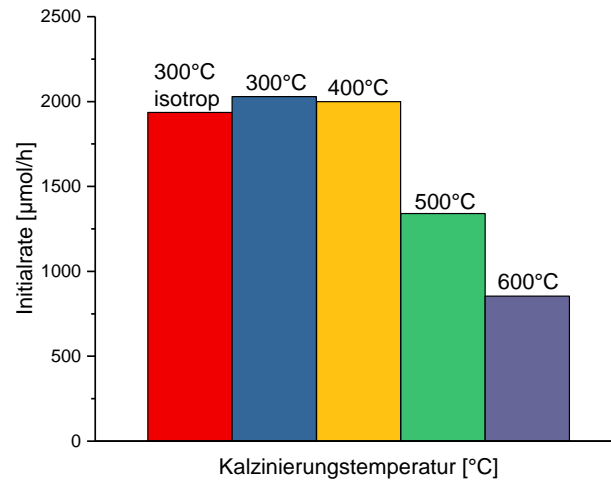


Abbildung 6.41: Initialraten der kalzinierten $\text{Co}^{(II)}$ hydroxidcarbonate. Vergleich zwischen der Siebfraction ($<450\text{ nm}$) der $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ Probe (rot) mit den kalzinierten Proben.

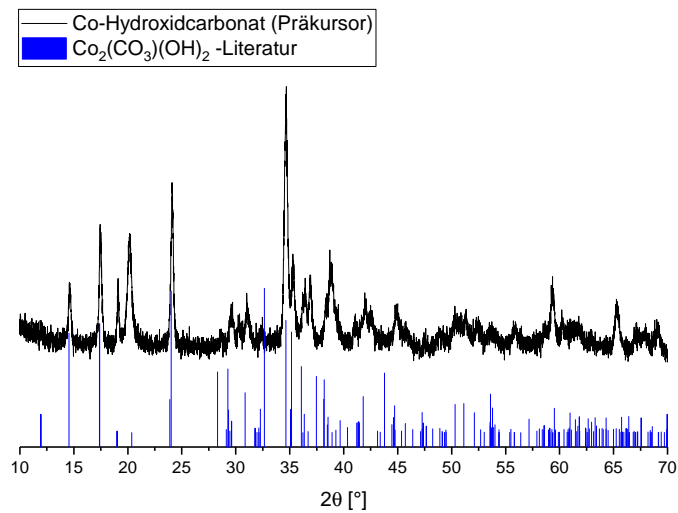


Abbildung 6.42: Röntgendiffraktogramme des $\text{Co}^{(II)}$ hydroxidcarbonat im Vergleich zur Literatur.^[67]

6.4 Synthese von co-Katalysator/Halbleiter-Kompositen

Zielsetzung der Synthese von co-Katalysator/Halbleiter-Kompositen ist ein möglichst aktives Material für Sauerstoffentwicklungsreaktion zu erhalten. Um ein möglichst aktives System zu gewährleisten, sollte die Deponierung des co-Katalysators überwiegend an den Stellen des Halbleiters stattfinden, die für die OER besonders wichtig sind. Die co-Katalysatorpartikel sollen die generierten Löcher des Halbleiters aufnehmen und im Anschluss die Sauerstoffentwicklung durchführen, indem Wassermoleküle zu Sauerstoff oxidiert werden. Um den Ladungsträgeraustausch zu gewährleisten ist ein guter Kontakt zwischen co-Katalysator und Halbleiter erforderlich. Zudem ist es vorteilhaft in nur geringen Mengen und mit kleinen Partikeln zu imprägnieren, damit der co-Katalysator keine Lichtabsorption vornimmt.

6.4.1 Imprägnierung von Co_3O_4 auf BiVO_4

Als Grundmaterial wurde das nach Kapitel 6.2.5 hergestellte BiVO_4 verwendet. Es wurde zunächst eine "physikalische Imprägnierung" durchgeführt, wobei diese Art der Imprägnierung sich von der allgemeinen Imprägnierung darin unterscheidet, dass sich das co-Katalysatormaterial nicht in Lösung, sondern in Dispersion befindet, während es auf das Photohalbleitermaterial aufgebracht wird. Das in Kapitel 6.3.1 synthetisierte Co_3O_4 ($T_{\text{calc}}=300\text{ }^\circ\text{C}$) wurde als co-Katalysator verwendet.

Versuchsdurchführung

In einem Keramiktiegel wurde 1 g BiVO_4 eingewogen. In einem Schnappdeckelglas wurden 6,8 mg Co_3O_4 (entsprechen 5 mg Co) mit etwa 1 mL Aceton versetzt und für eine Minute im Ultraschallbad dispergiert. Mit einer Pipette wurde die Dispersion vollständig aufgenommen und gleichmäßig auf der Oberfläche des BiVO_4 verteilt. Mit einem Spatel wurde anschließend das feuchte Pulver verrührt und im Anschluss in einem Trockenschrank bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Stunde getrocknet. Nach dem Trocknen wurde das Pulver erneut gerührt und dann im Muffelofen bei verschiedenen Temperaturen für 3 h kalziniert und anschließend gemörsert.

In Abb. 6.43 ist die photokatalytische Aktivität der physikalisch imprägnierten BiVO_4 Proben im Silbertest zu sehen. Durch die Imprägnierung wurde stets die Aktivität erhöht. Als ideale Kalzinierungstemperatur stellte sich $500\text{ }^\circ\text{C}$ heraus.

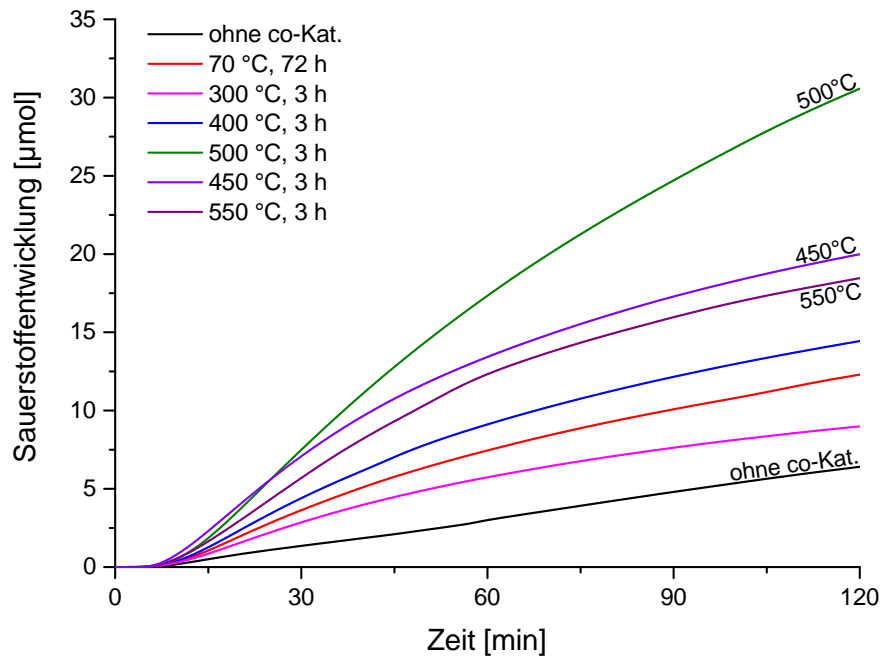


Abbildung 6.43: Photokatalytische Aktivität von BiVO_4 , physikalisch imprägniert mit 0,5 w% Co in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur.

Des Weiteren wurde die optimale co-Katalysatorbeladung untersucht. Dazu wurde die Masse an eingewogenem Co_3O_4 variiert. Die thermische Behandlung erfolgte dann jeweils bei 500 °C. Die Einwaagen für die Imprägnierung waren wie folgt:

Tabelle 6.4: Einwaagen für die Beladungsvariation

Beladung (w%)	Einwaage (Co_3O_4)	Einwaage (Co)
0,01	0,14 mg	0,1 mg
0,05	0,68 mg	0,5 mg
0,1	1,36 mg	1 mg
0,5	6,81 mg	5 mg
1	13,62 mg	10 mg

Die Imprägnierung mit einer Dispersion von Co_3O_4 -Nanopartikeln führte zu einer besseren photokatalytischen Aktivität. Es wurde festgestellt, dass eine Beladung von 0,1 w% Co am besten geeignet war. Bei dieser Probe wurden nach zwei Stunden 18,15 μmol Sauerstoff gemessen, was 90 % Steigerung gegenüber der BiVO_4 Probe ohne co-Katalysator (9,5 μmol)

entspricht.

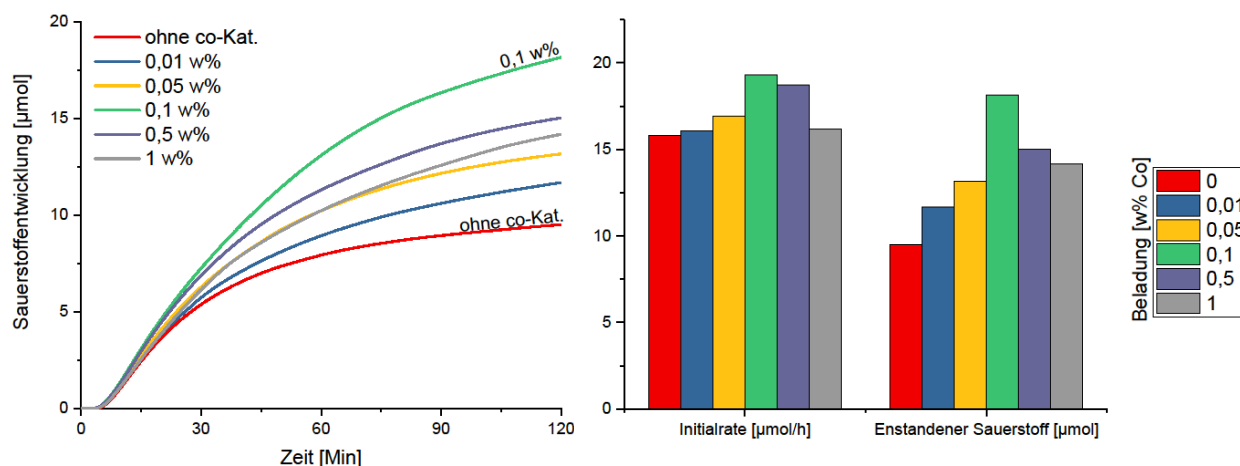


Abbildung 6.44: Photokatalytische Aktivität von BiVO_4 , physikalisch imprägniert mit Co_3O_4 in Abhängigkeit von der co-Katalysator-Beladung.

In Abb. 6.45 sieht man, dass sich die einzelnen Nanopartikel mit einer Größe von etwa 20-50 nm fein auf der Oberfläche des BiVO_4 verteilen. Diese Partikelgröße ist kleiner als die der nach der Co_3O_4 -Synthese in den SEM-Bildern (vgl. Abb. 6.38) gemessenen isotropen Partikel, welche ca. 340 nm groß waren. Auch die größeren Plättchen sind nicht mehr zu finden. Diese Veränderung kann nur während der Imprägnierung stattgefunden haben. Durch die Dispersion in Aceton und/oder die Behandlung im Ultraschallbad mit anschließender Trocknung und Kalzinierung haben sich die Partikelgrößen verändert hin zu kleineren Nanopartikeln.

Die Beladung von 0,5 w% zeigt keine vollständige Beladung der BiVO_4 -Oberfläche, aber schon wieder abfallende Aktivität.

In Abb. 6.46 sieht man das Resultat der EDX-Analyse, welches belegt, dass es sich hier um Kobaltoxid-Nanopartikel auf der Oberfläche handelt.

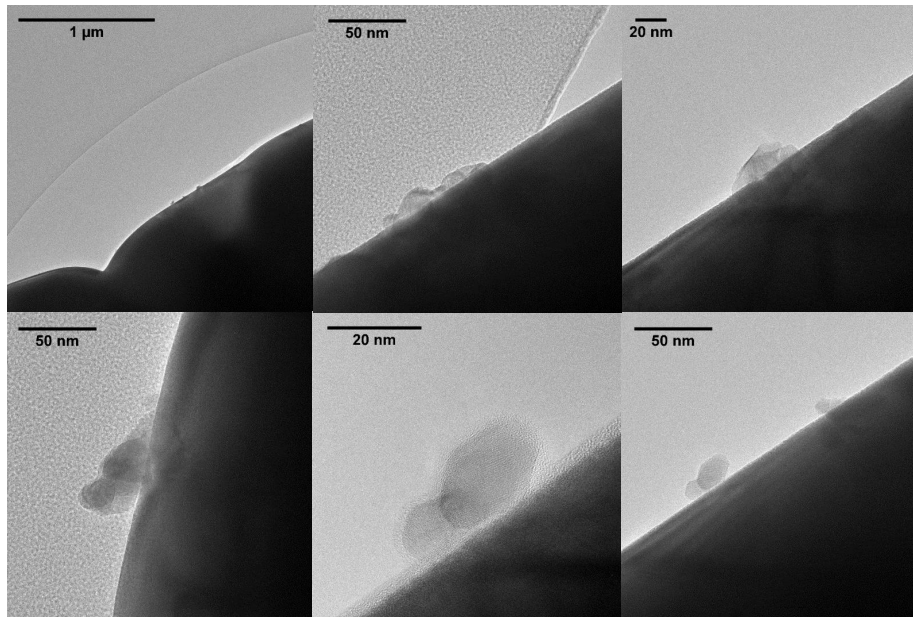


Abbildung 6.45: TEM-Bilder des physikalisch imprägnierten BiVO_4 . Der Gesamtanteil an Co liegt bei 0,5 w%.

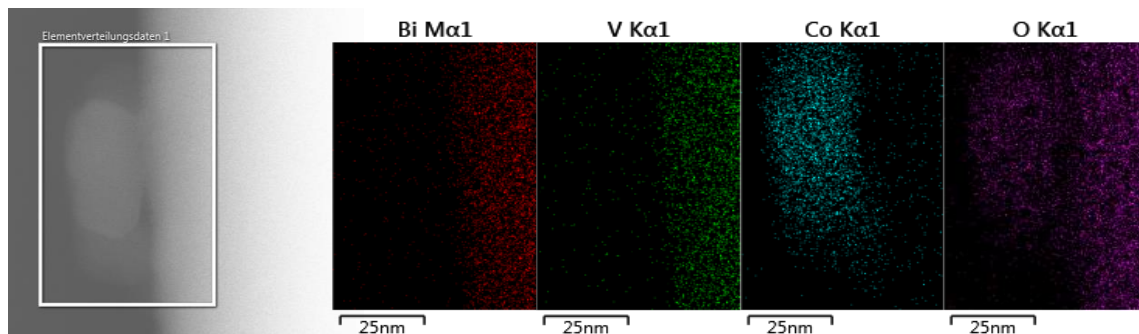


Abbildung 6.46: EDX-Analyse einer Oberfläche von BiVO_4 physikalisch imprägnierten Co_3O_4 -Nanopartikeln.

Die REM-Bilder zeigen, dass sich der co-Katalysator auf der Oberfläche der BiVO_4 -Kristalle

vor allem auf den Kanten konzentriert. So sind auf den Bildern die Kanten der Kristalle heller und die Flächen dunkler.

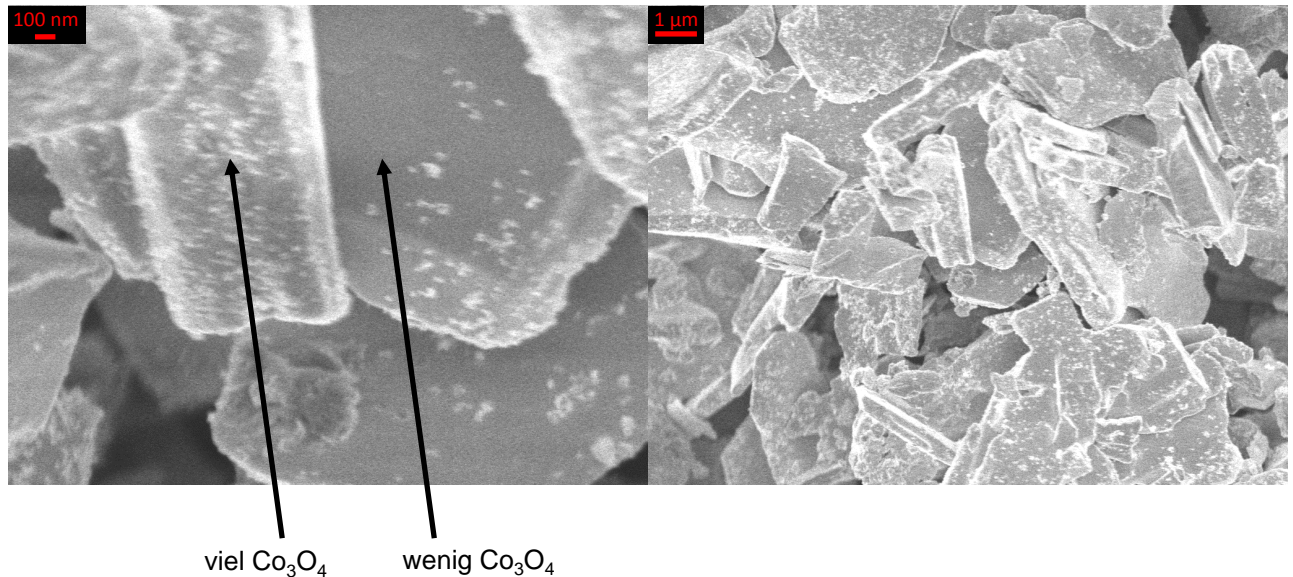


Abbildung 6.47: REM-Bilder des physikalisch imprägnierten BiVO_4 . Der Anteil an Co liegt bei 0,5 w%.

Li et al.^[61] haben gezeigt, dass es durch Photodeponierung möglich ist, gezielt die $\{010\}$ und $\{110\}$ -Flächen zu beladen. Dabei wird ausgenutzt, dass an den unterschiedlichen Flächen getrennt Elektronen und Löcher akkumulieren (vgl. Abb. 6.7). So konnte die Gruppe MnO_x oder PbO_2 auf die $\{110\}$ -Fläche aufbringen und Au, Pt oder Ag auf die $\{010\}$ -Fläche. Dies führte verbesserter photokatalytischer Aktivität im Vergleich zu Proben, wo die co-Katalysatorpartikel unspezifisch auf die Oberfläche aufgebracht wurden. Dies basiert vor allem darauf, dass die generierten Löcher direkt vom co-Katalysator abgefangen werden und damit eine bessere Ladungstrennung gewährleistet ist. Die photokatalytischen Messungen dieser Gruppe wurden mit co-Katalysatorbeladungen von 0,1 w% durchgeführt, was ein weiteres Indiz dafür ist, dass dieser Wert, welcher in dieser Arbeit für Co als Optimalbeladung identifiziert worden ist, auch für andere co-Katalysatormaterialien einen geeigneten Wert darstellt. Zhang et al.^[68] zeigten, dass das Zeta-Potential von Co_3O_4 -Nanopartikeln negativ ist (-26 mV bei pH=3,6; -34 mV bei pH=7,4; -39 mV bei pH=9). Daher kann man von einer negativ geladenen Oberfläche des Co_3O_4 ausgehen. Dass die Imprägnierung nicht

unter Ausschluss von Licht durchgeführt wurde, könnte der Grund sein, dass sich Löcher an den {110}-Flächen akkumuliert haben und sich das Kobaltspinell deshalb bevorzugt auf diesen Kanten deponiert hat. Die verbesserte photokatalytische Aktivität resultiert daher auch besonders aus der günstigen Position der Co_3O_4 -Nanopartikel auf den Flächen, an denen die Löcher konzentriert vorkommen. So wird eine gute Ladungstrennung gewährleistet.

6.4.2 Imprägnierung von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ auf BiVO_4

Das Zeta-Potential (Abb. 6.34) deutet darauf hin, dass die besten Imprägnierungen bei pH-Werten oberhalb von 4,5 durchgeführt werden können. Zur Bestätigung dieser These wurde die photokatalytische Aktivität untersucht, wobei zur pH-Wert-Einstellung eine Abweichung von der zuvor geschilderten Imprägnierungsmethode vorgenommen wurde. So wurde das Kobalt nicht in Form von Co_3O_4 dispergiert in Aceton aufgetragen, sondern als gelöstes Kobaltnitrat in wässriger Lösung. Im Anschluss wurde der pH-Wert eingestellt, indem HNO_3 bzw. NH_4OH zugegeben wurde. Durch anschließende Trocknung und Kalzinierung wurde dann das Kobaltspinell erhalten.

Versuchsdurchführung

Zunächst wurde eine Co^{II} -Lösung hergestellt, indem $\text{Co}^{II}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in Wasser gelöst wurde. Für eine Imprägnierung mit 0,5 w% Co wurden 5 mg Kobalt in 0,5 mL dest. Wasser ($c(\text{Kobaltnitrat Hexahydrat}) = 49,38 \text{ g/L}$) gelöst. Der pH-Wert dieser Lösung wurde mit HNO_3 auf pH=2 bzw. mit NH_4OH auf pH=7 eingestellt. Unverändert war der pH-Wert bei 4,5. In einem Keramiktiegel wurde 1 g BiVO_4 eingewogen. Mit einer Pipette wurde die Kobaltlösung gleichmäßig auf der Oberfläche des BiVO_4 verteilt, sodass genau 5 mg Co (bei einer Zielbeladung von 0,5 w%) aufgetragen wurden. Mit einem Spatel wurde anschließend das feuchte Pulver verrührt und im Anschluss in einem Trockenschrank bei 70 °C für eine Stunde getrocknet. Nach dem Trocknen wurde das Pulver erneut gerührt und dann im Muffelofen bei 500 °C für 3 h kalziniert und anschließend gemörsert.

Es ist zu erkennen, dass sich durch diese Art der Imprägnierung lediglich bei einem pH-Wert oberhalb des Zeta-Potentials eine Steigerung der photokatalytischen Aktivität erzeugen lässt. Diese Verbesserung ist jedoch sehr gering. Bei pH=2 und pH=4,5 wurde sogar eine geringfügige Verschlechterung der photokatalytischen Aktivität gemessen.

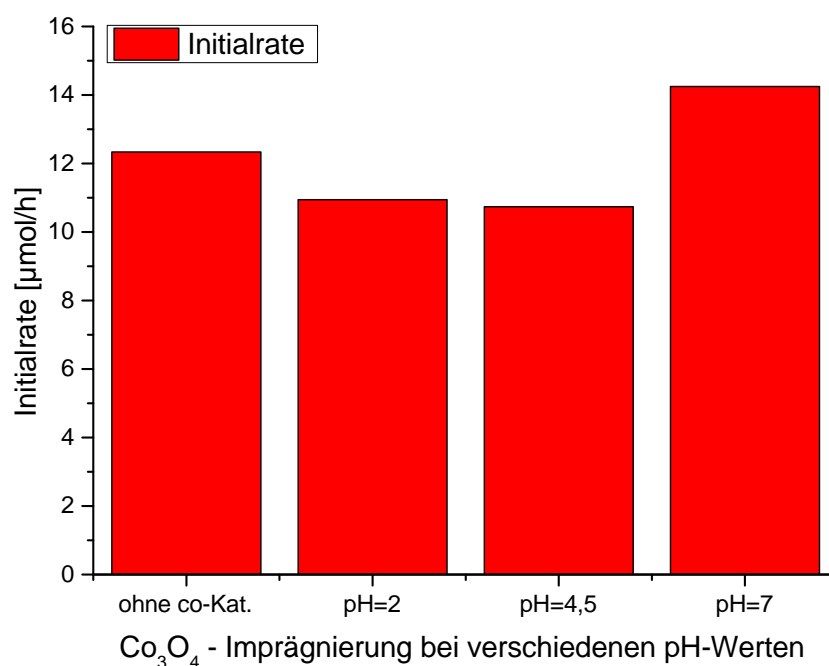


Abbildung 6.48: Photokatalytische Aktivität von BiVO_4 , chemisch imprägniert mit 0,5 w% Co in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Wie in Abb. 6.49 zu sehen ist, bleibt das Diffraktogramm nach der Imprägnierung unverändert, unabhängig davon, bei welchem pH-Wert die Imprägnierung durchgeführt wurde. Es ist kein co-Katalysator im Röntgendiffraktogramm zu erkennen, da dieser nur in kleinen Anteilen vorhanden ist (0,5 w%).

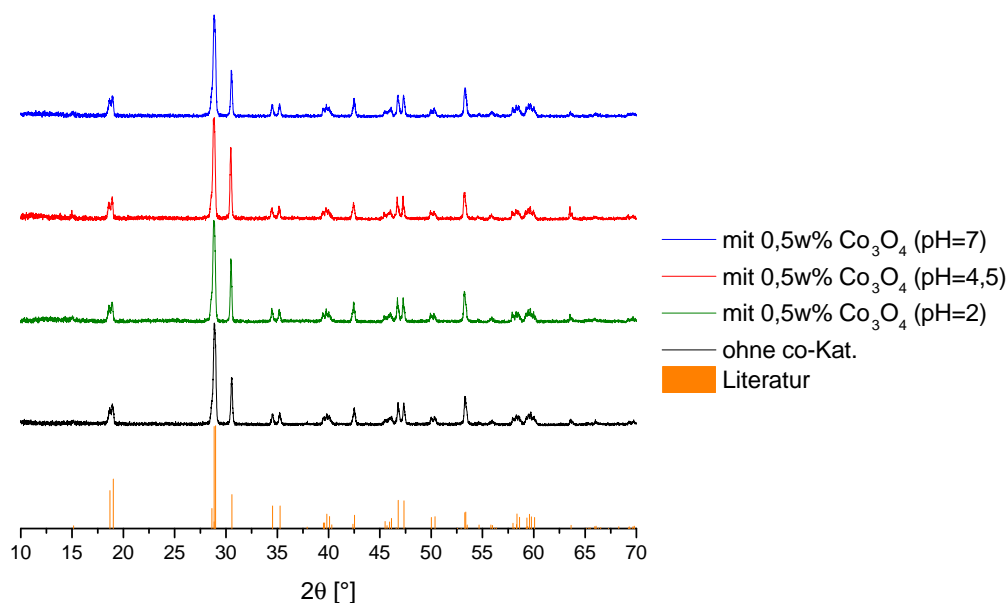


Abbildung 6.49: XRD-Diffraktogramme von BiVO_4 , chemisch imprägniert mit 0,5 w% Co in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Die Imprägnierung mit einer Kobaltnitratlösung (und anschließender Kalzinierung zwecks Zersetzung des Präkursors zu Co_3O_4) führte zu einer besseren photokatalytischen Aktivität. Es wurde festgestellt, dass eine Beladung von 0,05 w% Co die meiste Steigerung bringt. Bei dieser Probe wurden nach zwei Stunden 25,77 μmol Sauerstoff gemessen, was einer 2,6-fachen Steigerung gegenüber der BiVO_4 Probe ohne co-Katalysator (9,87 μmol) entspricht.

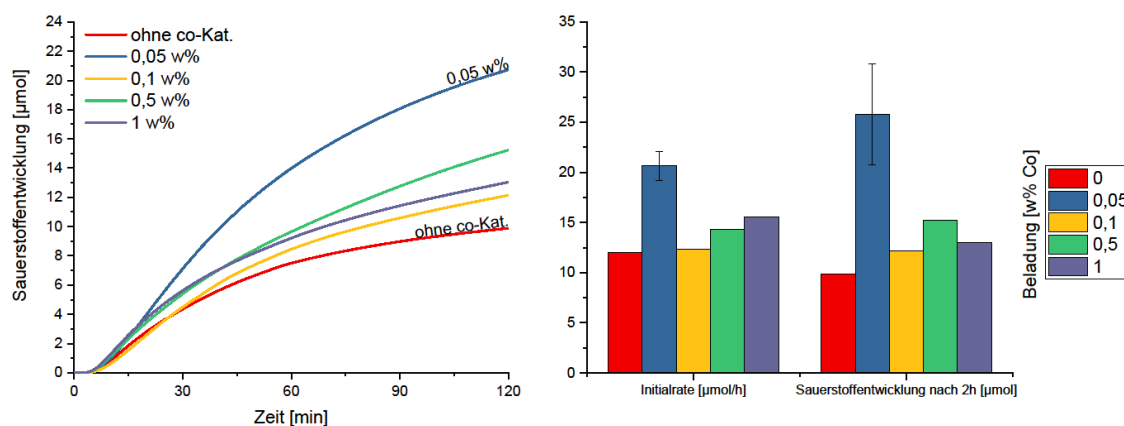


Abbildung 6.50: Photokatalytische Aktivität von BiVO_4 , chemisch imprägniert mit verschiedenen Beladungen von Co_3O_4 .

In Abb. 6.51 sieht man, dass sich die Kobaltoxidpartikel bei der chemischen Imprägnierung als Agglomerate auf der Oberfläche des BiVO_4 abgeschieden haben. Allerdings wurden auch Kobaltoxid-Anhäufungen separiert vom BiVO_4 entdeckt (Bild links oben). Im Vergleich zur physikalischen Imprägnierung ist die Bindung zum Halbleiter weniger ausgeprägt. In Abb. 6.52 sieht man das Resultat der EDX-Analyse, welches belegt, dass es sich hier um Kobaltoxidpartikel auf der Oberfläche handelt.

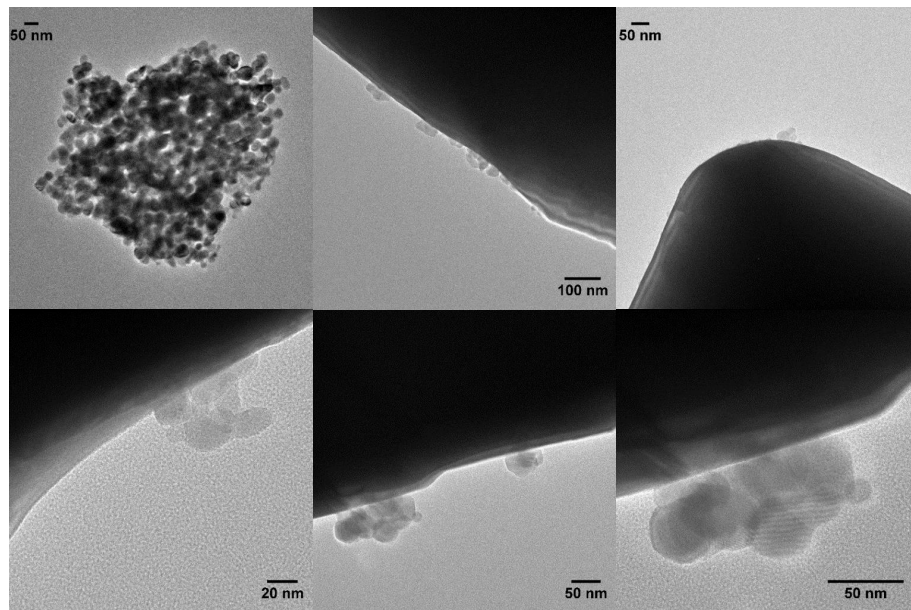


Abbildung 6.51: TEM-Bilder des chemisch imprägnierten BiVO_4 . Der Anteil an Co liegt bei 0,5 w%. Das Bild oben links zeigt ein Agglomerat von Kobaltoxidpartikeln.

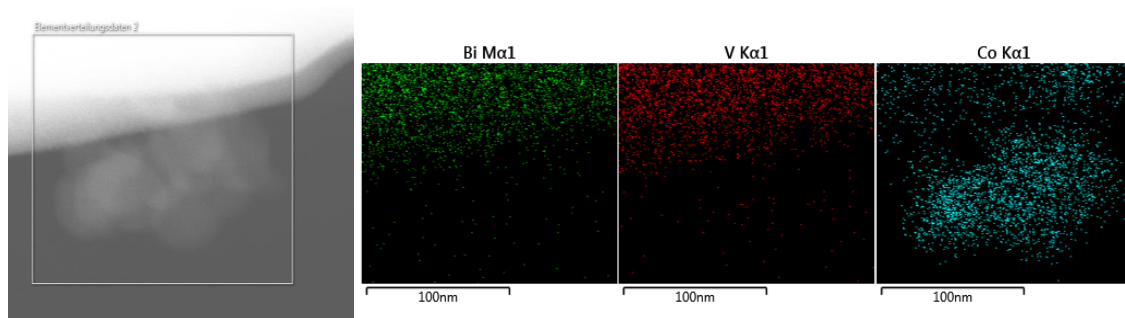


Abbildung 6.52: EDX-Analyse von der Oberfläche von BiVO_4 chemisch imprägnierten Cobaltoxidaggregate.

Die REM-Bilder zeigen, dass sich der co-Katalysator nicht über die komplette Oberfläche

der BiVO_4 -Kristalle verteilt hat, sondern eher als Agglomerate an ein paar wenigen Stellen konzentriert. Es werden auch keine speziellen Kanten des BiVO_4 bevorzugt beladen, wie es bei der physikalischen Imprägnierung zu sehen war.

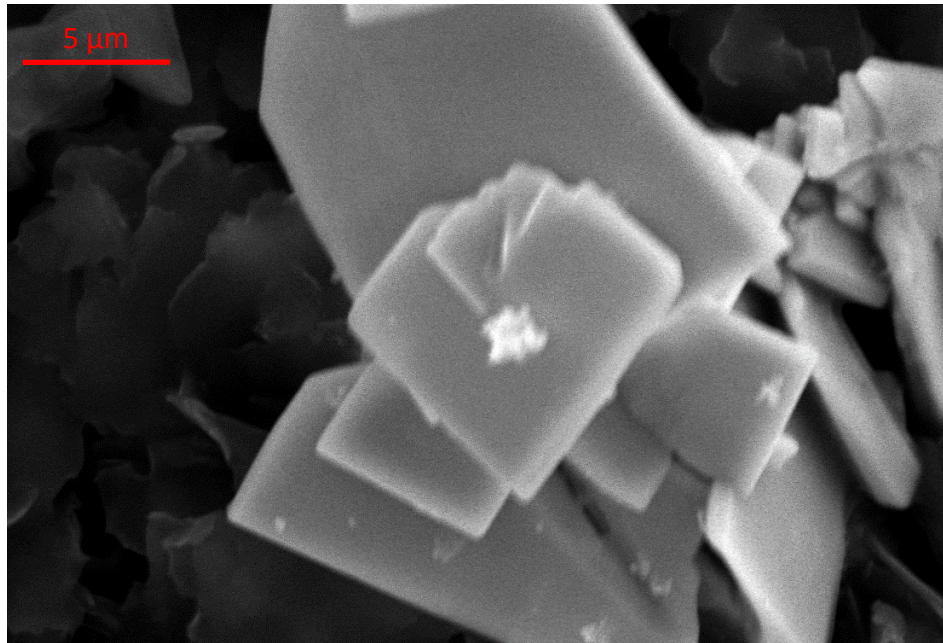


Abbildung 6.53: REM-Bilder des chemisch imprägnierten BiVO_4 . Der Anteil an Co liegt bei 0,5 w%.

Es ist anzunehmen, dass der Grund dafür, dass höhere Beladungen als 0,05 w% nicht zu weiterer Steigerung der photokatalytischen Aktivität führen, darin liegt, dass die Co_3O_4 -Partikel dann agglomerieren und sich teilweise vom Halbleitermaterial lösen. Zudem wird der Kontakt zum Halbleiter durch höhere Beladungen nicht wesentlich gesteigert, wenn die Partikel in größeren Agglomeraten auf dem Material vorliegen.

6.4.3 Vergleich zwischen den Imprägnierungsmethoden

Im direkten Vergleich (Abb. 6.54) ist zu erkennen, dass durch die physikalische Imprägnierung eine höhere Aktivität als bei der chemischen Imprägnierung zu beobachten war. Diese Messung wurde mit einer Beladung von 0,5 w% durchgeführt. Es wurde jedoch vorher gezeigt, dass gerade die chemische Imprägnierung besser funktioniert, wenn kleinere Mengen co-Katalysator eingesetzt werden. Zudem zeigte die physikalische Imprägnierung gute Ergebnisse mit höheren Beladungen. Es lässt sich demnach schwierig ein direkter Vergleich

ziehen, reagieren diese beiden Imprägnierungsmethoden doch unterschiedlich auf die Masse an zugefügten co-Katalysatormaterial.

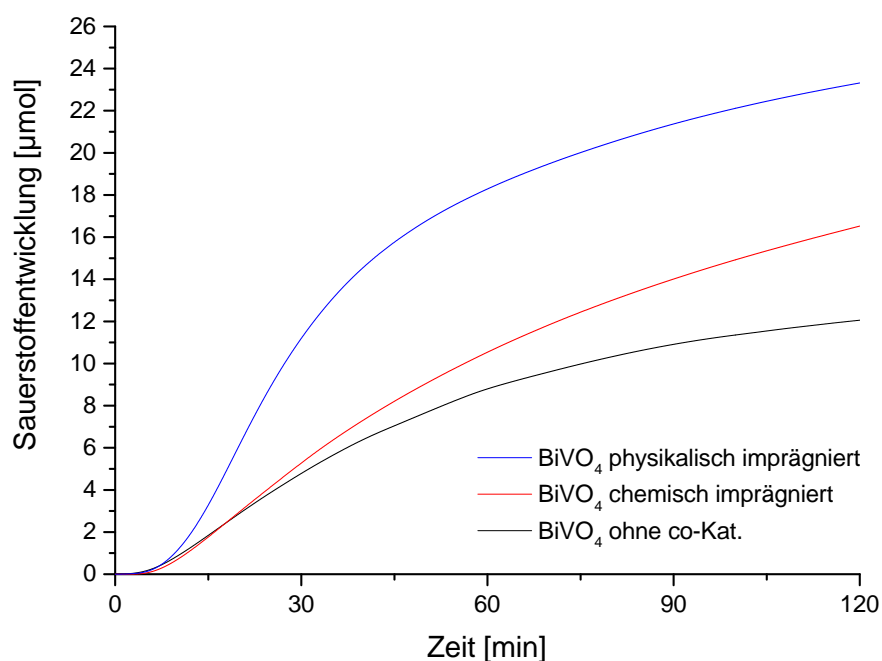


Abbildung 6.54: Photokatalytische Aktivität von BiVO_4 , chemisch imprägniert mit 0,5 w% $\text{Co}^{II}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ im Vergleich zur physikalischen Imprägnierung (mit 0,5 w% Co_3O_4).

Ein Grund für die unterschiedliche co-Katalysator-Optimalbeladung der beiden Imprägnierungstechniken könnte an der Verteilung auf der Oberfläche liegen. Die physikalische Imprägnierung hat in den TEM- und REM-Bildern eine deutlich bessere Dispersion der Partikel gezeigt als bei der Imprägnierung mit dem Kobaltnitrat. Zusätzlich wurde festgestellt, dass das Kobaltoxid bei der chemischen Imprägnierung zu große Agglomerate ausbildet und dann getrennt vom Halbleiter vorliegt, wenn die Beladung zu groß wird. Für die Photokatalyse ist es essentiell, dass eine gute Verteilung der co-Katalysatorpartikel auf dem Halbleiter vorliegt, damit die Redoxprozesse der Wasserspaltung schneller vollzogen werden und weniger Rekombination der Elektronen-Loch-Paare stattfindet.

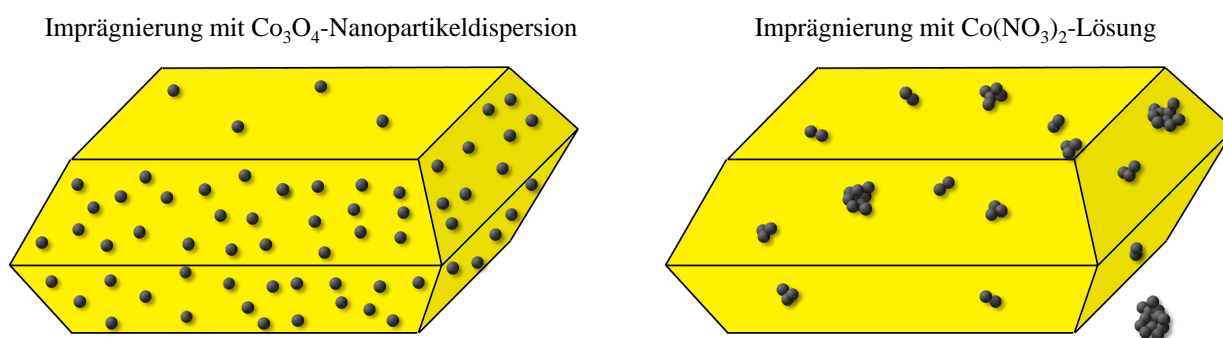


Abbildung 6.55: Schematische Darstellung der co-Katalysatorbeladung durch die chemische Imprägnierung (rechts) im Vergleich zur physikalischen Imprägnierung (links).

In Abb. 6.56 ist die Aktivität im CAN-Test der beiden unterschiedlich imprägnierten BiVO_4 -Proben dargestellt. Die Imprägnierungen wurden mit einer Zielbeladung von 0,5 w% Co durchgeführt. Auch aufgrund der vom Katalysator separierten Co_3O_4 -Partikel zeigte das chemisch imprägnierte BiVO_4 etwas mehr Redoxaktivität. Die Aktivität im CAN-Test kann ausschließlich auf das Co_3O_4 zurückgeführt werden, da das BiVO_4 alleine keine Aktivität gezeigt hat. Die Agglomerate der chemischen Imprägnierung sind also für die Reaktion mit Cer im CAN-Test verfügbar, aber nicht für die Aufnahme von Löchern beim Silbertest. Die Nanopartikel der physikalischen Imprägnierung haben mehr Kontakt zum BiVO_4 und daher weniger Oberfläche für die Reaktion mit Cer im CAN-Test, aber eine gute Löcheraufnahme beim Silbertest und sind daher ein besserer co-Katalysator.

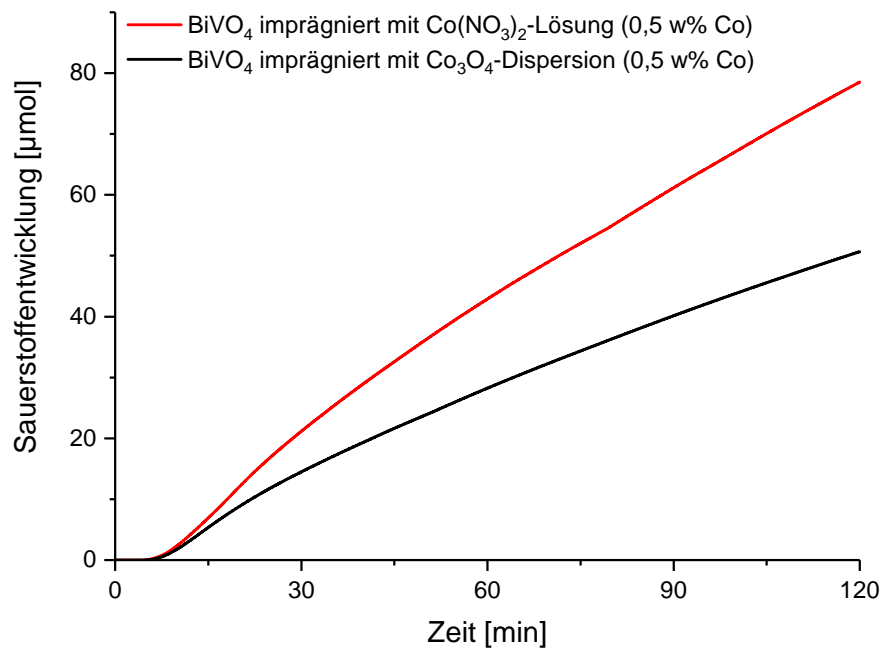


Abbildung 6.56: CAN-Test Ergebnisse der mit Kobalt imprägnierten Bismutvanadate im Vergleich (0,5 w%). Das unbehandelte BiVO₄ war im CAN-Test inaktiv.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassende Bewertung

Zur Untersuchung von co-Katalysator/Halbleiter-Kompositen für die photokatalytische Wasserspaltung wurde ein Reaktorsystem entwickelt, welches zur Messung photokatalytischer Aktivitäten unter sichtbarem Licht dient. Es wurde ein Verfahren etabliert, wobei mittels Reduktion von Silbernitrat als Opferreagenz die Oxidation von Wasser zu Sauerstoff gemessen werden kann. In mehreren Parameterstudien wurde ein ideales Messprotokoll entwickelt um partikuläre Proben zuverlässig zu charakterisieren.

Zur Untersuchung von Struktur-Aktivitätsbeziehungen wurde in dieser Arbeit BiVO_4 unter unterschiedlichen Bedingungen über eine Fällungsrouten synthetisiert. Es wurde ein besonderes Augenmerk auf die Präkursorenchemie gelegt. Verschiedene morphologische Charakteristika wurden beobachtet, wie zum Beispiel Plättchenstruktur und -größe. Die pH-Abhängigkeit der BiVO_4 -Synthese, sowie der Einfluss der Fällungsmethode wurden evaluiert. Unter stark sauren Bedingungen ($\text{pH}=1$) wurden große Kristalle erhalten mit ausgeprägten (010)-Flächen, die für eine gute photokatalytische Aktivität verantwortlich zeichnen. Eine Fällung ohne automatisch kontrollierte Parameter erwies sich als nicht bzw. schlecht reproduzierbar. Daher wurden die pH-Wert-Steuerung, die Reaktionstemperaturkontrolle sowie die Dosierung der Fällungsreagenzien automatisiert durchgeführt. Eine Studie über die Auswirkungen einer solvothermalen Nachbehandlung, sowie der Einfluss der Kalzinierungstemperatur wurde durchgeführt. Beide Methoden führten zu einer Steigerung der photokatalytischen Aktivität, wobei die thermische Nachbehandlung die besseren Ergebnisse zeigte. So konnte eine Temperatur von $600\text{ }^\circ\text{C}$ als ideale Kalzinierungstemperatur identifiziert werden, die die photokatalytische Aktivität der gefällten BiVO_4 -Probe verfünffachen konnte. Mit der solvothermalen Nachbehandlung konnte die Aktivität verdreifacht werden. XRD-Diffraktogramme bestätigten die Bildung von BiVO_4 . Die Fällung bei $\text{pH}=3$ führte zu einem amorphen Produkt, welches sowohl durch thermische als auch durch solvothermale Nachbehandlung zu phasenreinem BiVO_4 wurde. Allerdings wurden andere photokatalytische Aktivitäten im Vergleich zur $\text{pH}=1$ gefällten Probe gemessen. Durch Kalzinierung bei

800 °C wurde aus der pH=1 gefällten Probe eine isotrope Struktur ohne ausgeprägte Kristallflächen erhalten, welche kaum Aktivität aufwies. Hingegen blieb die pH=3 gefällte Probe auch bei 800 °C noch aktiv. Allgemein wurden durch die Fällung bei pH=3 nicht wie bei pH=1 Plättchen-Strukturen ausgebildet, sondern würfelförmige Strukturen mit orientierten Stäbchen. Die Fällungschemie ist also sehr sensibel gegenüber pH-Wert-Variation. Die Nachbehandlung im Solvothermalreaktor führte zu einer Steigerung der photokatalytischen Aktivität, zeigte jedoch nicht so gute Reproduzierbarkeit im Vergleich zur Fällung bei pH=1. Im alkalischen Milieu (pH=9) wurde wieder ein anderes Verhalten der Fällungschemie beobachtet. So führte die Fällung zu einem amorphen Produkt, welches durch Kalzinierung bei 400 °C zu BiVO_4 wurde, bei höheren Temperaturen jedoch zu $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ weiter reagierte, einhergehend mit einer Bandlückenverkleinerung und Farbänderung des Pulvers. Jegliche bei pH=9 gefällten Proben wiesen keine photokatalytische Aktivität auf.

Ladungstrennung ist essentiell für eine gute Aktivität Halbleiter-basierter Photokatalysatoren, insbesondere für die Reaktionen der Wasserspaltung. Eine höhere Kristallinität resultiert in weniger Defekten und bietet weniger Rekombinationszentren. Kleinere Partikel bieten kürzere Distanzen zu den reaktiven Stellen auf der Oberfläche, was die Ladungsträger schneller weiter reagieren lässt und somit weniger Rekombination stattfindet. Die Morphologie ist ebenfalls wichtig, denn ausgeprägte aktive Flächen, wie die {110}-Fläche des BiVO_4 , an der die Löcher akkumulieren, sind wichtig für gute photokatalytische Aktivitäten. Diese Arbeit konnte zeigen, dass die Kombination vom Halbleiter BiVO_4 mit redoxaktiven co-Katalysatoren zu einer erheblichen Steigerung der photokatalytischen Aktivität führt. Dabei wurde die Synthese von Kobaltoxid genauer untersucht, weil sich dieses Material als besonders redoxaktiv erweisen konnte. Die Identifizierung dieser besonders redoxaktiven Materialien erfolgte über einen im Rahmen dieser Arbeit etablierten Test (CAN-Test), bei dem Ce^{IV} -Ionen als Opferreagenz verwendet wurde. Das Kobaltspinell Co_3O_4 zeigte dabei deutlich mehr Aktivität als andere gemessenen Systeme wie IrO_2 oder Mn_2O_3 .

Es wurden des Weiteren zwei unterschiedliche Imprägnierungsmethoden untersucht, durch die das Kobalt effizient auf das BiVO_4 aufgebracht werden kann. Wird das Kobalt im Form des besonders redoxaktiven Spinells direkt mittels Dispersion auf das Halbleitermaterial aufgebracht, liegt es als fein dispergierte Nanopartikel vor. Dies sorgt für eine gute Bindung zwischen Halbleitermaterial und co-Katalysator. Die Aktivität des Komposits in der Sauerstoffentwicklungsreaktion unter sichtbarem Licht lag 90 % höher als beim reinen Halbleiter ohne co-Katalysator. Diese Imprägnierung wurde verglichen mit der Imprägnierung mit einer Kobaltnitrat-Lösung. Durch diese Imprägnierungsmethode lagen die Kobaltoxidpartikel verstärkt agglomeriert auf der Oberfläche vor und der Kontakt zum Halbleitermaterial war

geringer als durch die Imprägnierung mit der Nanopartikel-Dispersion. Zwar wurde auch hier die photokatalytische Aktivität verbessert, allerdings in geringerem Maße im Vergleich zur Imprägnierung mit den Nanopartikel-Dispersion. Die Abscheidung der dispergierten Nanopartikel fand bevorzugt auf den Kanten der BiVO_4 -Plättchen statt und nicht wie bei der Imprägnierung mit der Kobaltnitratlösung unspezifisch über den gesamten Bereich verteilt. Dies resultiert vermutlich von der positiv geladenen $\{110\}$ -Oberfläche des BiVO_4 , an der unter Lichteinwirkung die Löcher akkumulieren und das Co_3O_4 mit seiner negativ geladenen Oberfläche bevorzugt deponiert wird. Dies führt zum besseren Einfangen generierte Löcher und weniger Rekombination der Ladungsträger innerhalb des Halbleiters sowie mehr Oxidation von Wassermolekülen zu elementarem Sauerstoff an der Oberfläche des co-Katalysators.

7.2 Ausblick

Diese Arbeit konnte demonstrieren, dass durch die Imprägnierung mit co-Katalysatoren die photokatalytische Aktivität in der Sauerstoffentwicklungsreaktion vom Halbleitermaterial BiVO_4 deutlich gesteigert werden kann. Von besonderer Bedeutung spielt dabei die Synthese des co-Katalysators. Die nächsten Forschungsschritte sollten sich damit beschäftigen, wie man das redoxaktive Kobaltoxid noch aktiver machen kann. Im Fokus sollte dabei unter anderem die Vergrößerung der Oberfläche sein. Wie in Abb. 6.40 gezeigt, hängt die Aktivität direkt mit der Oberfläche zusammen. Die Synthese von Co_3O_4 aus anderen Präkursoren sollte ein Ansatz sein, zu größeren Oberflächen zu kommen. Das in dieser Arbeit verwendete Co-Spinell hat eine BET-Oberfläche von etwa $30 \text{ m}^2/\text{g}$. Es gibt schon Ansätze das Spinell mit weitaus größeren Oberflächen in der Größenordnung $130 \text{ m}^2/\text{g}$ über eine Malachitroute zu synthetisieren. Dieser könnte ein noch besserer co-Katalysator für die photokatalytische Wasserspaltung sein. Zudem muss es Ziel sein, die Erkenntnisse zur Imprägnierungsmethode zu erweitern. Gibt es Methoden, welche die Co-Nanopartikel gezielt auf aktive Kristallflächen ablagern? Weitere Methoden wie z.B. Photoabscheidung sollten untersucht werden, um das Kobaltspinell effizient auf das Halbleitermaterial aufzubringen. Einhergehend sollte weitere Analytik wie Photolumineszenzmessungen durchgeführt werden, um ein kompletteres Bild der Wirkung der co-Katalysatoren zu bekommen. Langfristig sollte eine optimale Methode gefunden werden, einen idealen co-Katalysator zu synthetisieren und einzusetzen. Diese Erkenntnisse könnten dann auch auf anderen Halbleiter übertragen werden und letztendlich auch als dünne Filme auf Photoanoden eingesetzt werden.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Diagramm zur Entwicklung des weltweiten Energieverbrauch von 1990 bis zum Jahr 2035.	2
1.2	Beitrag erneuerbarer Energiequellen zum Primärenergieverbrauch 1990–2016, in Prozent.	2
1.3	Stromerzeugung durch erneuerbare Energien in Deutschland 2014 Gesamt: 160,6 Mrd. Kilowattstunden.	3
1.4	Vergleich zwischen katalysierter und unkatalysierter Reaktion mit $\Delta G < 0$. . .	5
1.5	Potentialdiagramm einer thermalen (rote Linie) und einer photochemischen (grüne Linie) endothermen Reaktion eines Edukts über die Übergangszustände zu einem Produkt.	7
1.6	Übersicht elektromagnetischer Strahlung.	8
1.7	Photoelektrischer Effekt. ^[8]	8
1.8	Interaktion von Atomorbitalen in einer linearen Kette.	9
1.9	Vergleich der Bandlücken zwischen Leitern, Halbleitern und Isolatoren. . . .	10
1.10	Schematische Darstellung der photokatalytischen Wasserspaltung an einem Halbleiter mit co-Katalysator für die Wasserstoffentwicklungsreaktion.	11
1.11	Bandlückenpositionen von einigen Halbleitern in neutralem Wasser. Die gestrichelten Linien zeigen die Potentiale der Wasserspaltung. ^[9]	13
1.12	Schematische Darstellung der photokatalytischen Wasserspaltung mit Zn_2GeO_4 als Halbleiter und Pt und RuO_2 als co-Katalysatoren. ^[16]	15
2.1	Originaldiagramm aus der Veröffentlichung von Kudo et al. im Jahr 1998. Der Graph zeigt die Sauerstoffentwicklung von WO_3 (b) im Vergleich mit BiVO_4 (a) über einen Zeitraum von 6 Stunden. ^[22]	18
2.2	Röntgendiffraktogramm von BiVO_4 in monokliner ^[31] und tetragonaler ^[34] Scheelit-Struktur. (monoklin: PDF 14-688; tetragonal: PDF 01-078-1534)	19
2.3	Kristallstrukturen von tetragonalen a) Scheelit- und b) Zirkon- BiVO_4 (rot: V, lila: Bi und grau: O). ^[32]	20

2.4	Phasenübergänge von BiVO_4 . ^[29]	21
4.1	Beugung von eintreffender Röntgenstrahlung an einer Kristallstruktur. . . .	27
4.2	Erzeugung von Röntgenstrahlung durch Tiefenionisation. Eintreffende Elektronen stoßen tiefliegende Elektronen aus der K-Schale heraus, wodurch Elektronen der L-Schale die Lücke in der K-Schale besetzen. Die dabei freiwerdende Röntgenstrahlung entspricht der Energiedifferenz beider Zustände.	28
5.1	Vergleich verschiedener Anlagen für die photokatalytische Wasserspaltung: (a) Aufbau mit Beleuchtung von unten. ^[53] (b) Punktuelle Belichtung des Reaktors durch optische Leiter. ^[54] (c) Aufbau mit seitlicher Beleuchtung. ^[55] (d) Ringförmiger Quarzreaktor mit Tauchlampe. ^[56]	32
5.2	Schematischer Aufbau für photokatalytische Experimente. Links ist der Sauerstoffanalysator abgebildet und rechts der Monitor, der den Sauerstoffgehalt im System anzeigt.	33
5.3	Abbild des angefertigten Reaktor. Die Größenangaben sind in Millimeter. . .	34
5.4	Spektrum der 150 W Xe-Lampe. Der eingebaute UV-Filter absorbiert Licht mit Wellenlängen >340 nm vollständig.	34
5.5	Fließschema des gesamten Aufbau.	35
5.6	Messkurve einer photokatalytischen Reaktion.	37
5.7	Beispiel einer differenzierten und integrierten Messkurve.	40
5.8	Sauerstoffentwicklung in Abhängigkeit von der verwendeten Silbernitratkonzentrationen.	41
5.9	Initialraten in Abhängigkeit vom Argonvolumenstrom.	42
5.10	Sauerstoffentwicklung in Abhängigkeit vom verwendeten Füllvolumen. . . .	43
5.11	Initialraten in Abhängigkeit vom verwendeten Füllvolumen.	43
5.12	Initialraten in Abhängigkeit vom der verwendeten Katalysatorkonzentration.	44
5.13	Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Massenkonzentration des Photokatalysators im theoretischen Verlauf. ^[58]	45
5.14	Initialraten in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit.	45
5.15	Darstellung des Massenkonzentrations-Gradienten bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten	46
5.16	Schematische Skizze des elektrochemischen Testreaktors.	47
6.1	Die Initialraten der verschiedenen BiVO_4 -Synthesen.	50

6.2	REM-Bilder und schematische Darstellung von Bismutvanadat- Kristallen (a) ohne und (b) mit Titan ^{III} -chlorid nach Wang et al. ^[60] Der Index einer spezifizierten Kristallfläche wird mit (hkl) indiziert, während {hkl} eine Gruppe von Kristallflächen mit der gleichen Atomkonfiguration anzeigt.	51
6.3	Röntgendiffraktogramm von BiVO ₄ aus der ICSD-Datenbank ^[31]	52
6.4	Initialraten in Abhängigkeit verschiedener (010)/(110)-Verhältnisse.	52
6.5	Röntgendiffraktogramme von BiVO ₄ im Vergleich. Rechts die Probe mit der geringsten Aktivität (3,6 µmol/h) und links die Probe mit der größten Aktivität (21,9 µmol/h).	53
6.6	REM-Bilder von zwei unterschiedlichen BiVO ₄ -Proben mit (010)/(110)-Verhältnissen von 20,82 (links) und 1,98 (rechts).	54
6.7	A) Schematisches Diagramm der verschiedenen Energielevel für die {010}- und {110}-Flächen von BiVO ₄ . ^[61] B) Schematische Verteilung der Ladungsträger auf die {010}- und {110}-Flächen im BiVO ₄ -Kristall.	55
6.8	Bandlücken drei verschiedener solvothermal synthetisierter BiVO ₄ Proben. Alle Proben haben eine Bandlücke von ca. 2,5 eV.	55
6.9	Syntheseverlauf der Fällung bei pH=1 von BiVO ₄ . Nach der pH-Voreinstellung wurden die gelösten Ionen zugetropft. Zuletzt wurde eine halbe Stunde gealtert.	58
6.10	REM-Bilder von bei pH=1 hergestelltem BiVO ₄	58
6.11	Mittelwert der Initialraten der Sauerstoffentwicklung in µmol/h von BiVO ₄ bei pH=1. Die Fehlerbalken (Standardabweichung) wurden ab einer Anzahl von 2 Messungen hinzugefügt. Es wird die Kalzinierungstemperatur variiert und mit der unbehandelten Probe (UB) verglichen.	59
6.12	Röntgendiffraktogramm des bei pH=1 hergestellten BiVO ₄ unbehandelt (UB) und thermisch nachbehandelt (T400-800) im Vergleich zur Literatur (PDF: 01-083-1699 ^[31]).	60
6.13	Bandlücken zweier bei pH=1 synthetisierten BiVO ₄ Proben, welche thermal bei 600 bzw 800 °C nachbehandelt wurden.	61
6.14	REM-Bilder des bei pH=1 synthetisierten BiVO ₄ unbehandelt (links oben) und bei 400 °C (rechts oben), 600 °C (links unten) und 800 °C (rechts unten) kalziniert.	61
6.15	Mittelwert der Initialraten der Sauerstoffentwicklung in µmol/h von BiVO ₄ bei pH=1. Die Fehlerbalken (Standardabweichung) wurden ab einer Anzahl von 2 Messungen hinzugefügt. Die solvothermale Behandlung wurde 6, 12 und 18 h durchgeführt (200 °C) und mit der unbehandelten Probe (UB) verglichen.	62

6.16	Röntgendiffraktogramm des bei pH=1 hergestellten BiVO ₄ unbehandelt (UB) und solvothermal nachbehandelt (ST6-18) im Vergleich zur Literatur (PDF: 01-083-1699 ^[31]).	63
6.17	REM-Bilder des bei pH=1 synthetisierten BiVO ₄ unbehandelt (links oben) und für 6 h (rechts oben), 12 h (links unten) und 18 h (rechts unten) solvothermal nachbehandelt.	64
6.18	Verhältnis der (010)-Fläche zur (110)-Fläche in Abhängigkeit der verschiedenen Nachbehandlungen. Die thermische Nachbehandlung T400, T600 und T800 (unten) und die solvothermale Nachbehandlung 6, 12 und 18 h (oben) sind abgebildet.	65
6.19	Initialraten der synthetisierten BiVO ₄ -Proben in Abhängigkeit zum Verhältnis der (010)-Fläche zur (110)-Fläche.	66
6.20	Röntgendiffraktogramm des bei pH=3 hergestellten BiVO ₄ unbehandelt (unten), sowie thermisch (T) bzw. solvothermal (ST) nachbehandelt im Vergleich zur Literatur BiVO ₄ (PDF:01-083-1699 ^[31]).	67
6.21	Ausschnitt des Röntgendiffraktogramm des bei pH=3 hergestellten thermisch nachbehandelten BiVO ₄ im Vergleich zur Literatur BiVO ₄ (monoklin: PDF 01-083-1699 ^[31] , tetragonal: PDF 01-078-1534 ^[34])	68
6.22	Mittelwert der Initialraten der Sauerstoffentwicklung in µmol/h von BiVO ₄ bei pH=3. Die Fehlerbalken (Standardabweichung) wurden ab einer Anzahl von 2 Messungen hinzugefügt. Es wird die unbehandelte Probe (UB) mit den kalzinierten Proben (T400-T800) verglichen.	69
6.23	REM-Bilder des bei pH=3 synthetisierten BiVO ₄ unbehandelt (links oben) und bei 400 °C (rechts oben), 600 °C (links unten) und 800 °C (rechts unten) kalziniert.	70
6.24	Mittelwert der Initialraten der Sauerstoffentwicklung in µmol/h von BiVO ₄ bei pH=3. Die Fehlerbalken (Standardabweichung) wurden ab einer Anzahl von 2 Messungen hinzugefügt. Es wird die Zeit solvothermalen Behandlung variiert und mit der unbehandelten (UB) Probe verglichen.	71
6.26	Bandlücken der bei pH=3 synthetisierten BiVO ₄ Proben, welche im Anschluss für 6 h solvothermal nachbehandelt wurden. Es werden zwei verschiedene Ansätze verglichen.	71
6.25	REM-Bilder des bei pH=3 synthetisierten BiVO ₄ unbehandelt (links oben) und für 6 h (rechts oben), 12 h (links unten) und 18 h (rechts unten) solvothermal nachbehandelt.	72

6.27	Überblick der Initialraten der Sauerstoffentwicklung von BiVO_4 bei $\text{pH}=3$.	73
6.28	Syntheseverlauf der Fällung bei $\text{pH}=9$ von BiVO_4 . Nach der pH -Voreinstellung wurden die gelösten Ionen zugetropft. Zuletzt wurde eine halbe Stunde gealtert.	74
6.29	XRD-Diffraktogramme von bei $\text{pH}=9$ synthetisierten BiVO_4 bei verschiedenen Temperaturen kalziniert (T200-T800). Im Vergleich zur Literatur (PDF (BiVO_4 , monokline Scheelitstruktur): 01-083-1699 ^[31] , PDF ($\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$): 81-221 ^[62] . Links sind die Fotos der Proben bei 400 °C (gelb), 600 °C (orange) und 800 °C (rot) gezeigt.	75
6.30	REM-Bilder des bei $\text{pH}=9$ synthetisierten BiVO_4 bei 400 °C kalziniert.	75
6.31	Bandlücken der BiVO_4 -Proben im Vergleich in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur. Direkt nach der Synthese (AP) in rot, sowie bei 400 °C (blau), 600 °C (schwarz) und 800 °C (grün) kalziniert (je 3 h, Rampe: 5 °C/min)	76
6.32	Thermogravimetrische Analyse von bei $\text{pH}=9$ synthetisiertem BiVO_4 .	77
6.33	Bandlücke von bei $\text{pH}=1$ synthetisiertem BiVO_4 , welches 3 h bei 600 °C kalziniert wurde.	78
6.34	Zeta-Potential von bei $\text{pH}=1$ synthetisiertem BiVO_4 , welches 3 h bei 600 °C kalziniert wurde.	79
6.35	Vereinfachtes Schema der Protonierung und Deprotonierung der hydroxylierten BiVO_4 Oberfläche. Der Isoelektrische Punkt (pH_{IEP}) von BiVO_4 liegt bei 4,5.	79
6.36	CAN-Test Ergebnisse.	82
6.37	Thermogravimetrische Analyse von $\text{Co}^{(II)}$ hydroxidcarbonat.	83
6.38	REM-Bilder des kalzinierten $\text{Co}^{(II)}$ hydroxidcarbonat: 300 °C (links oben), 400 °C (rechts oben), 500 °C (links unten) und 600 °C (rechts unten).	83
6.39	Röntgendiffraktogramme des kalzinierten $\text{Co}^{(II)}$ hydroxidcarbonat: 300 °C (schwarz), 400 °C (rot), 500 °C (grün) und 600 °C (blau) im Vergleich zur Literatur (PDF: 01-076-1802).	84
6.40	Initialraten (blau), BET-Oberflächengrößen (rot) sowie die Kristallitgröße nach Scherrer der kalzinierten $\text{Co}^{(II)}$ hydroxidcarbonate.	85
6.41	Initialraten der kalzinierten $\text{Co}^{(II)}$ hydroxidcarbonate. Vergleich zwischen der Siebfraction (<450 nm) der 300 °C Probe (rot) mit den kalzinierten Proben.	86
6.42	Röntgendiffraktogramme des $\text{Co}^{(II)}$ hydroxidcarbonat im Vergleich zur Literatur. ^[67]	86
6.43	Photokatalytische Aktivität von BiVO_4 , physikalisch imprägniert mit 0,5 w% Co in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur.	88

6.44	Photokatalytische Aktivität von BiVO_4 , physikalisch imprägniert mit Co_3O_4 in Abhängigkeit von der co-Katalysator-Beladung.	89
6.45	TEM-Bilder des physikalisch imprägnierten BiVO_4 . Die Gesamtanteil an Co liegt bei 0,5 w%.	90
6.46	EDX-Analyse eines auf der Oberfläche von BiVO_4 physikalisch imprägnierten Co_3O_4 -Nanopartikel.	90
6.47	REM-Bilder des physikalisch imprägnierten BiVO_4 . Die Anteil an Co liegt bei 0,5 w%.	91
6.48	Photokatalytische Aktivität von BiVO_4 , chemisch imprägniert mit 0,5 w% Co in Abhängigkeit vom pH-Wert.	93
6.49	XRD-Diffraktogramme von BiVO_4 , chemisch imprägniert mit 0,5 w% Co in Abhängigkeit vom pH-Wert.	94
6.50	Photokatalytische Aktivität von BiVO_4 , chemisch imprägniert mit verschiedenen Beladungen von Co_3O_4	95
6.51	TEM-Bilder des chemisch imprägnierten BiVO_4 . Die Anteil an Co liegt bei 0,5 w%. Das Bild oben links zeigt ein Agglomerat von Kobaltoxidpartikeln. .	96
6.52	EDX-Analyse von auf der Oberfläche von BiVO_4 chemisch imprägnierten Kobaltoxidaggregate.	96
6.53	REM-Bilder des chemisch imprägnierten BiVO_4 . Die Anteil an Co liegt bei 0,5 w%.	97
6.54	Photokatalytische Aktivität von BiVO_4 , chemisch imprägniert mit 0,5 w% $\text{Co}^{II}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ im Vergleich zur physikalischen Imprägnierung (mit 0,5 w% Co_3O_4).	98
6.55	Schematische Darstellung der co-Katalysatorbeladung durch die chemische Imprägnierung (rechts) im Vergleich zur physikalischen Imprägnierung (links). .	99
6.56	CAN-Test Ergebnisse der mit Kobalt imprägnierten Bismutvanadate im Vergleich (0,5 w%). Das unbehandelte BiVO_4 war im CAN-Test inaktiv.	100

Literaturverzeichnis

- [1] *World Energy Outlook: 2014*. Organization for Economic, 2014. – ISBN 978-92-64-20804-9
- [2] WAGEMANN, Eschrich: *Grundlagen der photovoltaischen Energiewandlung*. Stuttgart : Teubner, 1994
- [3] HABER, F. ; VAN OORDT, G.: Über die Bildung von Ammoniak den Elementen. In: *Zeitschrift für anorganische Chemie* 44 (1905), Nr. 1, 341–378. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19050440122>. – DOI 10.1002/zaac.19050440122. – ISSN 1521-3749
- [4] GEORG SCHILLER, Gustav W.: *Production of hydrogen*
- [5] BRASLAVSKY, S. E. ; BRAUN, A. M. ; CASSANO, A. E. ; EMELINE, A. V. ET. AL.: Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). In: *Pure and Applied Chemistry* 83 (2011), Nr. 4. <http://dx.doi.org/10.1351/PAC-REC-09-09-36>. – DOI 10.1351/PAC-REC-09-09-36. – ISSN 1365-3075
- [6] PLOTNIKOW, J.: *Photochemie*. Halle a. S. : Knapp, 1910
- [7] EINSTEIN, Albert: Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. In: *Annalen der Physik* 322 (1905), Nr. 6, 132–148. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19053220607>. – DOI 10.1002/andp.19053220607. – ISSN 1521-3889
- [8] HOLLEMANN WIBERG (Hrsg.): *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. Berlin, New York : Walter de Gruyter, 2007
- [9] KISCH, Horst: *Semiconductor photocatalysis: Principles and applications*. Weinheim : Wiley-VCH, 2015. – ISBN 978-3-527-33553-4
- [10] SERPONE, Nick ; PELIZZETTI, Ezio: *Photocatalysis: Fundamentals and applications*. New York : Wiley-VCH, 1989. – ISBN 978-0471626039

- [11] PLESKOV, Yuri: *Semiconductor Photoelectrochemistry*. Berlin : Springer Verlag, 1986.
– ISBN 978–1–4684–9080–0
- [12] KUDO, Akihiko ; MISEKI, Yugo: Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. In: *Chemical Society reviews* 38 (2009), Nr. 1, S. 253–278. <http://dx.doi.org/10.1039/b800489g>. – DOI 10.1039/b800489g. – ISSN 1460–4744
- [13] S. SATO, J. W.: Photodecomposition of water over Pt/TiO₂ catalysts. In: *Chemical Physics Letters* (1980), Nr. 72, 83–86. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261480802466>
- [14] A. KUDO, K. DOMEN, K. MARUYA, T. ONISHI: Photocatalytic activities of TiO₂ loaded with NiO. In: *Chemical Physics Letters* (1987), Nr. 133, 517–519. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261487800702>
- [15] TOMOJI KAWAI AND TADAYOSHI SAKATA: Photocatalytic decomposition of gaseous water over TiO₂ and TiO₂—RuO₂. In: *Chemical Physics Letters* (1980), Nr. 72, 87–89. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(80\)80247-8](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(80)80247-8)
- [16] CAN LI ET AL.: The Synergistic Effects of Two Co-catalysts on Zn₂GeO₄ on Photocatalytic Water Splitting. In: *Catalysis Letters* (2010), Nr. 134, 78–86. <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-009-0220-8>
- [17] A. E. BECQUEREL: Untersuchungen über die Wirkung der chemischen Strahlen des Sonnenlichts mittelst elektrischer Ströme. In: *Annalen der Physik und Chemie* (1841), Nr. 54, S. 18–34
- [18] GIACOMO CIAMICIAN: The Photochemistry of the Future. In: *Science* (1912), Nr. 926, S. 385–394
- [19] BODDY, P.: In: *J. Electrochem. Soc.* (1968), Nr. 115, 199 S.
- [20] HONDA, K. AND FUJISHIMA, A.: In: *Nature communications* (1972), Nr. 238, 37 S.. – ISSN 2041–1723
- [21] ERBS, Wilson ; DESILVESTRO, Jean ; BORGARELLO, Enrico ; GRAETZEL, Michael: Visible-light-induced oxygen generation from aqueous dispersions of tungsten(VI) oxide. In: *J. Phys. Chem.* 88 (1984), Nr. 18, S. 4001–4006
- [22] A. KUDO, K. UEDA, H. KATO, I. MIKAMI: In: *Catal. Lett.* (1998), Nr. 53, 299–230 S.

- [23] S. KOHTANI, M. KOSHIKO, A. KUDO, K. TOKUMURA, Y. ISHIGAKI, A. TORIBA, K.: In: *Appl. Catal. B: Environ.* (2003), Nr. 46, 573–586 S.
- [24] SHIGERU KOHTANI ; SHIGEKI MAKINO ; AKIHIKO KUDO ; KUNIHIRO TOKUMURA ; YASUHITO ISHIGAKI ; TSUKASA MATSUNAGA ; OSAMU NIKAIDO ; KAZUICHI HAYAKAWA ; AND RYOICHI NAKAGAKI: Photocatalytic Degradation of 4-n-Nonylphenol under Irradiation from Solar Simulator: Comparison between BiVO₄ and TiO₂ Photocatalysts. In: *Chemistry Letters* (2002), Nr. 31, S. 660–661
- [25] HUI XU, HUAMING LI, CHUNDU WU, JINYU CHU, YONGSHENG YAN, HUOMING SHU: Preparation, characterization and photocatalytic activity of transition metal-loaded BiVO₄. In: *Materials Science and Engineering B* (2008), Nr. 147, S. 52–56
- [26] ZHANG, L. ; CHEN, D. R. ; JIAO, X. L.: In: *J. Phys. Chem. B* (2006), Nr. 110, 2668 S.
- [27] YU, J. Q. ; KUDO, A.: In: *Chem. Lett.* (2005), Nr. 34, 850 S.
- [28] SAYAMA, K. ; NOMURA, A. ; ZOU, Z. G. ; ABE, R. ; ABE, Y. ; ARAKAWA, H.: Photoelectrochemical decomposition of water on nanocrystalline BiVO₄ film electrodes under visible light. In: *Chem. Commun.* (2003), S. 2908
- [29] TOKUNAGA, S. ; KATO, H. ; KUDO, A.: Selective Preparation of Monoclinic and Tetragonal BiVO₄ with Scheelite Structure and their photocatalytic properties. In: *A. Chem. Mater.* (2001), Nr. 13, S. 4624
- [30] S. KOHTANI, J. HIRO, N. YAMAMOTO, A. KUDO, K. TOKUMURA, R. NAKAGAKI: In: *Catal. Commun.* (2005), Nr. 6, 185–189 S.
- [31] SLEIGHT, A. W. ; CHEN, H.-y. ; FERRETTI, A. ; COX, D. E.: Crystal growth and structure of BiVO₄. In: *Materials Research Bulletin* 14 (1979), Nr. 12, S. 1571–1581. [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(72\)90227-9](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(72)90227-9). – DOI 10.1016/0025-5408(72)90227-9. – ISSN 0025-5408
- [32] Y. PARK, K. J. McDONALD, K.-S. CHOI: Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. In: *Chem. Soc. Rev.* (2013), Nr. 42, S. 2321–2337
- [33] G. DREYER AND E. TILLMANNS: Dreyerit: ein natürliches, tetragonales Wismutvanadat. In: *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* (1981), Nr. 151-153
- [34] MARIATHASAN, J.W.E. ; HAZEN, R. M. ; FINGER, L. W.: Crystal structure of the high-pressure form of BiVO₄. In: *Phase Transition* (1986), Nr. 6, S. 165–174

- [35] A. KUDO, K. OMORI, H. KATO: A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline BiVO₄ Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties. In: *J. Am. Chem. Soc.* (1999), Nr. 121, S. 11459–11467
- [36] R. S. ROTH, J. L. WARING: Synthesis and stability of bismutotantalite, stibiotantalite and chemically similar ABO₄ compounds. In: *Am. Miner.* (1963), Nr. 48, S. 1348
- [37] BHATTACHARYA, A. K. ; MALLICK, K. K. ; HARTRIDGE, A.: Phase transition in BiVO₄. In: *Materials Letters* (1997), Nr. 30, S. 7–13
- [38] TERAMURA, Kentaro ; MAEDA, Kazuhiko ; SAITO, Takafumi ; TAKATA, Tsuyoshi ; SAITO, Nobuo ; INOUE, Yasunobu ; DOMEN, Kazunari: Characterization of ruthenium oxide nanocluster as a cocatalyst with (Ga(1-x)Zn(x))(N(1-x)Ox) for photocatalytic overall water splitting. In: *The journal of physical chemistry. B* 109 (2005), Nr. 46, S. 21915–21921. <http://dx.doi.org/10.1021/jp054313y>. – DOI 10.1021/jp054313y. – ISSN 1520–5207
- [39] C. IWAKURA, A. HONJI AND H. TAMURA: THE ANODIC EVOLUTION OF OXYGEN ON Co₃O₄ FILM ELECTRODES IN ALKALINE SOLUTIONS. In: *Electrochim. Acta* (1981), Nr. 26, S. 1319
- [40] P. RASIYAH, A. C. C. TSEUNG: A Mechanistic Study of Oxygen Evolution on Li-Doped CO₃O₄. In: *J. Electrochem. Sot.* (1983), Nr. 130, S. 365–369
- [41] WU, Y. Q. ; LU, G. X. ; LI, S. ; WU, Yuqi ; LU, Gongxuan ; LI, Shuben: The long-term photocatalytic stability of Co²⁺-modified P25-TiO₂ powders for the H₂ production from aqueous ethanol solution. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 181 (2006), Nr. 2-3, S. 263–267. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.12.007>. – DOI 10.1016/j.jphotochem.2005.12.007. – ISSN 10106030
- [42] HAGELIN-WEAVER, H. A. E. ; HOFLUND, G. B. ; MINAHAN, D. M. ; SALAITA: In: *Appl. Surf. Sci.* (2004), Nr. 235, 420 S.
- [43] PATIL, P. S. ; KADAM, L. S. ; LOKHANDE, C. D.: In: *Thin Solid Films* (1996), Nr. 272, 29 S.
- [44] MATTHEW W. KANAN AND DANIEL G. NOCERA: In Situ Formation of an Oxygen-Evolving Catalyst in Neutral Water Containing Phosphate and Co²⁺. In: *Science* (2008), Nr. 321, S. 1072–1075

- [45] M.C. LONG, W.M. CAI, J. CAI, B.X. ZHOU, X.Y. CHAI, Y.H. WU: In: *J. Phys. Chem. B* (2006), Nr. 110, 20211–20216 S.
- [46] WANG, Erkang et a.: Transition-Metal (Co, Ni and Fe)-Based Electrocatalysts for the Water Oxidation Reaction. In: *Advanced Materials* (2016), Nr. 28, S. 9266–9291
- [47] W. H. BRAGG AND W. L. BRAGG: The Reflection of X-rays by Crystals. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* (1913), Nr. 88, 428–438. <http://www.jstor.org/stable/93501>
- [48] J C M BRENTANO: An X-ray goniometer using beams of large aperture for photographically recording crystal-powder reflections. In: *Proceedings of the Physical Society* 49 (1937), Nr. 1, 61. <http://stacks.iop.org/0959-5309/49/i=1/a=308>
- [49] DÖRFLER, H. D.: *Grenzflächen-und Kolloidchemie*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag, 1994
- [50] SCHERRER P.: Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In: *Göttinger Nachrichten* (1918), Nr. 2, S. 98
- [51] BRUNAUER, S. ; EMMETT, P. H. ; TELLER, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. In: *J. Am. Chem. Soc* 60 (1938), Nr. 2, S. 309–319
- [52] J. TAUC: Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. In: *Materials Research Bulletin* 3 (1968), Nr. 1, 37–46. [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8). – DOI 10.1016/0025-5408(68)90023-8. – ISSN 0025-5408
- [53] BASSAID, S. ; ROBERT, D. ; CHAIB, M.: Use of oxalate sacrificial compounds to improve the photocatalytic performance of titanium dioxide. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 86 (2009), Nr. 1-2, S. 93–97. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.027>. – DOI 10.1016/j.apcatb.2008.07.027. – ISSN 09263373
- [54] MARIE-MATHILDE MILLET: *Water oxidation photocatalysis : Mn-based co-catalysts on TaON: Masterarbeit*. Berlin, 03.08.14
- [55] KIDA, T.: Hydrogen production from sewage sludge solubilized in hot-compressed water using photocatalyst under light irradiation. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004), Nr. 3, S. 269–274. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.08.007>. – DOI 10.1016/j.ijhydene.2003.08.007. – ISSN 03603199

- [56] ZHENG, Xian-Jun ; WEI, Li-Fang ; ZHANG, Zhi-Hong ; JIANG, Qiao-Juan ; WEI, Yong-Jie ; XIE, Bing ; WEI, Ming-Bao: Research on photocatalytic H₂ production from acetic acid solution by Pt/TiO₂ nanoparticles under UV irradiation. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009), Nr. 22, S. 9033–9041. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.09.019>. – DOI 10.1016/j.ijhydene.2009.09.019. – ISSN 03603199
- [57] DING, Jiawen ; WU, Yanli ; SUN, Weili ; LI, Yongxiu: Preparation of La(OH)₃ and La₂O₃ with Rod Morphology by Simple Hydration of La₂O₃. In: *Journal of Rare Earths* 24 (2006), Nr. 4, S. 440–442. – ISSN 10020721
- [58] KISCH, Horst: On the problem of comparing rates or apparent quantum yields in heterogeneous photocatalysis. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 49 (2010), Nr. 50, S. 9588–9; author reply 9590–1. – ISSN 1521–3773
- [59] TIM KOX: *Untersuchung von Photokatalysatoren für die Wasseroxidation: Bachelorarbeit*. Essen, 23.09.2015
- [60] WANG, Donge ; JIANG, Hongfu ; ZONG, Xu ; XU, Qian ; MA, Yi ; LI, Guoling ; LI, Can: Crystal facet dependence of water oxidation on BiVO₄ sheets under visible light irradiation. In: *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 17 (2011), Nr. 4, S. 1275–1282. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201001636>. – DOI 10.1002/chem.201001636. – ISSN 0947–6539
- [61] LI, Rengui ; ZHANG, Fuxiang ; WANG, Donge ; YANG, Jingxiu ; LI, Mingrun ; ZHU, Jian ; ZHOU, Xin ; HAN, Hongxian ; LI, Can: Spatial separation of photogenerated electrons and holes among 010 and 110 crystal facets of BiVO₄. In: *Nature communications* 4 (2013), S. 1432. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms2401>. – DOI 10.1038/ncomms2401. – ISSN 2041–1723
- [62] TOUBOUL, M. ; LOKAJ, J. ; TESSIER, L. ; KETTMAN, V. ; VRABEL, V.: Structure of dibismuth vanadate Bi₂VO_{5.5}. In: *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* 48 (1992), Nr. 7, S. 1176–1179. <http://dx.doi.org/10.1107/S010827019101421X>. – DOI 10.1107/S010827019101421X. – ISSN 01082701
- [63] ZHOU, Jian et al.: Synthesis, Sintering and Oxygen Ionic Conducting Properties of Bi₂V_{0.9}Cu_{0.1}O_{5.5}. In: B.V.R. CHOWDARI (Hrsg.): *Proceedings of the 10th Asian Conference on Solid State Ionics*. Sri Lanka : Kandy, 2006, S. 236

- [64] ARON WALSH ET AL.: Band Edge Electronic Structure of BiVO₄: Elucidating the Role of the Bi s and V d Orbitals. In: *Chem. Mater.* (2009), Nr. 21, 547–551. 10.1021/cm802894z
- [65] BRUNELLE, J. P.: Preparation of Catalysts by Adsorption of Metal Complexes on Mineral Oxides. In: *Studies in Surface Science and Catalysis* (1979), Nr. 3, 211–232. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60215-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60215-9)
- [66] O. GLEMSER: Cobalt: Section 28. In: G. BRAUER (Hrsg.): *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*. New York : Academic Press, 1963, S. 1520
- [67] WANG S.L. ; LU G.L. ; TANG W.H.: Synthesis and crystal structure of Co₂ (O H)₂ C O₃ by Rietveld method. In: *Powder Diffraction* (2010), Nr. 25, S. 7–10
- [68] YU ZHANG ET AL.: Co₃O₄ Nanoparticles with Multi-Enzyme Activities and Their Application in Immunohistochemical Assay. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2014), Nr. 3, S. 1959–1970. <http://dx.doi.org/10.1021/am405009f>. – DOI 10.1021/am405009f